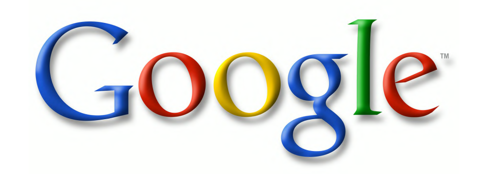


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

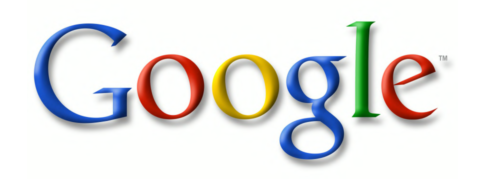
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`


3433 06274224 6

PAA
Annales

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1871.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS.
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT ET WÜRTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXIII.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS, LIBRAIRES,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

—

1871

11508

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR LA FERMENTATION

ET

LA SOURCE DE LA FORCE MUSCULAIRE,

Par M. Justus von LIEBIG.

Lu aux séances de l'Académie royale des Sciences de Munich, les 9 mai 1858 et 5 novembre 1869.

I. — *Fermentation alcoolique.*

Il y a neuf ans, M. Pasteur a conclu d'une série d'expériences sur la manière d'agir de la levûre pendant la fermentation alcoolique, que l'explication de l'effet produit par la levûre sur le sucre, donnée par moi, ne reposait sur aucune base (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 329). J'avais admis, que la résolution de la matière fermentescible en composés plus simples devait être ramenée à un phénomène de décomposition ayant lieu dans le ferment, et que l'action de ce même ferment sur la matière fermentescible continuait ou cessait selon la prolongation ou la cessation de l'altération produite dans le ferment.

Le changement moléculaire dans le sucre serait, en conséquence, amené par la destruction ou la modification d'une ou de plusieurs parties constituantes du ferment, et n'aurait lieu qu'au contact des deux matières.

M. Pasteur envisage la fermentation de la manière suivante : « L'acte chimique de la fermentation est essentiellement un phénomène corrélatif d'un acte vital, commençant et s'arrêtant avec ce dernier. Il pense qu'il n'y a

jamais fermentation alcoolique sans qu'il y ait simultanément organisation, développement, multiplication des globules, ou vie poursuivie, continuée, de globules déjà formés (p. 359). »

M. Pasteur envisage donc la fermentation comme un phénomène chimique, accompagnant un acte physiologique et indépendant; les actes vitaux du ferment sont la condition de la décomposition de l'atome de sucre. Cette opinion avait déjà trouvé, il y a vingt ans, ses défenseurs, ainsi que je l'ai établi longuement dans mes *Lettres chimiques* (XXe lettre); je connaissais bien la nature de la levûre à l'époque où j'ai développé mon opinion sur la fermentation, mais le phénomène physiologique n'appartenait pas à mon domaine; ce que j'ai cherché à faire a été de ramener l'acte chimique de la décomposition du sucre à une expression simple, comprenant tous les phénomènes analogues.

M. Pasteur ne s'est pas occupé de ce que j'ai cherché à expliquer, à savoir de la décomposition de la substance fermentescible en présence de la cellule de levûre, et en affirmant qu'un acte vital est la cause de la fermentation, il substitue à une explication, un fait, qui lui-même a besoin d'être expliqué.

Au point de vue chimique, point de vue que je ne voudrais pas abandonner, un « acte vital » est « un phénomène de mouvement », et, dans ce sens, l'opinion de M. Pasteur n'est pas en contradiction avec la mienne et n'en est pas une réfutation. On observe, ai-je dit, que la levûre, simplement conservée dans l'eau, se modifie et pourrit à la fin comme une matière animale; ce phénomène a un commencement, une certaine durée et une fin; cela suppose que les molécules de la levûre se trouvent dans un état d'ébranlement, de translation, c'est-à-dire de mouvement, dont la conséquence est une résolution en d'autres composés plus simples, qui, à l'abri de l'air, ne se modifient pas da-

vantage; dans le cas où le mouvement déterminé prend fin, il s'établit un équilibre.

Ce mouvement est tout à fait indépendant de l'intervention d'autres corps; on observe, en outre, qu'un grand nombre de substances mises en contact avec la levûre, éprouvent un changement dans la disposition de leurs atomes, qui consiste en ce qu'ils donnent naissance à de nouveaux produits : le sucre, par exemple, se comporte exactement comme s'il était une partie constituante de la cellule de la levûre; il se manifeste un changement dans l'arrangement des atomes de sucre.

J'avais comparé l'effet produit par le ferment sur le corps fermentescible, à l'effet produit par la chaleur sur des molécules organiques; chez les uns et les autres, un mouvement influe sur la disposition intérieure des atomes. La transformation de l'acide acétique en acide carbonique et acétone par la chaleur, et la décomposition du sucre en acide carbonique et alcool, sont des phénomènes qui se ressemblent; ainsi, l'acide carbonique provenant de la décomposition de l'acide acétique renferme les $\frac{2}{3}$ de son oxygène, l'acétone tout l'hydrogène du même acide; dans la fermentation du sucre, l'acide carbonique contient aussi les $\frac{2}{3}$ de l'oxygène et l'alcool tout l'hydrogène du sucre.

Le développement d'une plante, la production et la multiplication des champignons du ferment dépendent de la présence et de l'assimilation de matières nutritives qui deviennent parties intégrantes de l'organisme vivant; mais, dans le phénomène de la fermentation, il y a une action qui s'exerce sur des substances étrangères à l'organisme, et qui provoque la séparation de produits non assimilables par l'organisme vivant. L'acte vital et le phénomène chimique sont évidemment deux faits dont l'interprétation doit être séparée.

L'opinion que la décomposition du sucre pendant la fermentation consiste dans le développement des cellules de

la levûre est en contradiction avec le fait que la levûre détermine la fermentation d'une solution de sucre pur; la levûre consiste en majeure partie en une substance riche en azote et renfermant du soufre; elle renferme en outre une quantité notable de phosphate, et il a été difficile de comprendre comment, en l'absence de ces éléments dans la solution de sucre pur en fermentation, le nombre des celules a pu augmenter.

A cela, il faut ajouter l'action décomposante qu'exerce la levûre de bière sur un grand nombre de matières, et qui ressemble à celle qu'éprouve le sucre.

J'ai fait voir que le malate de chaux fermente assez rapidement avec la levûre de bière, et qu'il se scinde en trois autres sels calcaires, à savoir : l'acétate, le carbonate et le succinate. Si l'action de la levûre réside dans son accroissement et dans sa multiplication, on ne peut pas facilement concevoir son action sur le malate de chaux et d'autres sels calcaires à acides végétaux.

Dans aucune autre fermentation, si ce n'est celle du sucre, on n'a encore observé la production d'une levûre pouvant transformer le sucre en alcool et acide carbonique. Les acides malique, citrique, etc., ne renferment pas de sucre, mais sont décomposés par la levûre de bière, aussi bien que le sucre, et si l'action du ferment consiste en un acte physiologique, il devrait dans ce cas aussi, se multiplier et se propager.

La salicine est aussi décomposée en solution aqueuse par la levûre de bière et donne naissance à de la saligénine et de l'acide salicyleux (H. Ranke). Nous savons qu'une décomposition analogue de la salicine est produite par l'émulsine; ni dans l'un ni dans l'autre cas, il n'est possible de constater un acte physiologique.

L'émulsine agit sur l'amygdaline comme sur la salicine, et son action décomposante est mise en évidence, après quelques minutes, par la présence de produits nouveaux;

le perchlorure de fer détermine une coloration violette, lorsqu'on opère avec la salicine, et de son côté l'apparition du bleu de Prusse signale un dérivé de l'amygdaline.

Dans la décomposition de l'amygdaline par l'émulsine, nous savons que l'eau joue un certain rôle; il ne se décompose qu'une quantité d'amygdaline correspondant à la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre l'essence d'amandes amères produite; s'il existe une plus forte proportion d'amygdaline, celle-ci n'est pas altérée; si l'on ajoute ensuite de l'eau, une nouvelle quantité se décompose, jusqu'à ce qu'enfin une addition suffisante d'eau ait fait disparaître toute l'amygdaline.

Lorsqu'on ajoute du sucre de raisin à un lait d'amandes douces, qui peut être envisagé comme une solution concentrée d'émulsine, il se fait, au bout de quelque temps, une fermentation alcoolique abondante.

Si, dans le cas de la décomposition de la salicine par la levûre, on attribue une influence à l'acte physiologique de l'accroissement et du développement du cryptogame de la levûre, on ne peut plus se rendre compte de l'action de l'émulsine sur la salicine. Mais nous pouvons admettre, d'un côté, que c'est l'émulsine, ce principe sulfuré et azoté si altérable des amandes douces, qui a déterminé la décomposition de la salicine, d'autant plus que la levûre renferme, elle aussi, un principe sulfuré et azoté très-peu stable. L'émulsine et la levûre ont un caractère commun, c'est de perdre la propriété d'exciter la fermentation, lorsqu'on les fait bouillir avec l'eau.

Mais, si des substances sulfurées et azotées, telles que l'émulsine, peuvent, par suite d'un changement de position de leurs atomes, exercer une action sur d'autres molécules organiques, et provoquer la formation de nouveaux composés, nous sommes autorisés à croire que les substances sulfurées et azotées que la levûre renferme participent à son action sur le sucre. Si cette opinion se confirme, il

reste à expliquer la connexion qui existe entre l'acte physiologique de la formation de la levûre et la substance sulfurée et azotée, car il est évident que c'est en devenant partie intégrante de la levûre, que cette substance acquiert ces qualités particulières qui excitent la fermentation.

Il pourrait se faire, que la seule corrélation entre l'acte physiologique et le phénomène de la fermentation, fût la production dans la cellule vivante, de la substance, qui par une vertu particulière, analogue à celle qu'exerce l'émulsine sur la salicine et l'amygdaline, déterminerait la décomposition, du sucre en d'autres atomes organiques; l'acte physiologique, dans ce cas, serait nécessaire pour la production de cette substance, mais n'aurait pas d'autre rapport avec la fermentation.

Ces questions m'ont déterminé à faire quelques essais qui contribueront peut-être à jeter quelque lumière sur ce phénomène.

Il ne reste aucun doute sur la nature de la levûre de bière et de vin; c'est un cryptogame plus ou moins développé. Il consiste, à l'état adulte, d'après les recherches microscopiques du Dr Lermer, en une paroi cellulaire, un conduit primordial attaché à la paroi cellulaire, une substance granuleuse, glaireuse, qu'on nomme *protoplasma,* et un liquide cellulaire aqueux qui baigne le protoplasma sous forme de gouttes plus ou moins grandes appelées *vacuoles*.

« Les vacuoles, par un séjour dans l'eau distillée, s'agrandissent d'une manière surprenante et se distendent souvent jusqu'à atteindre la paroi cellulaire; elles déterminent le gonflement des cellules de la levûre; ces deux faits sont provoqués par un phénomène de diffusion à travers les membranes; l'eau s'introduit dans la cellule, et les liquides contenus dans la cellule se répandent dans l'eau. » (Lermer.)

« La solution d'iode colore faiblement ensuite les cellules en jaune; le sucre et l'acide sulfurique produisent sur

elles une coloration rose à peine visible; de là, on peut conclure que, sous l'influence de l'eau, la quantité des matières albuminoïdes y a été notablement diminuée. » (Lermer.)

Je doute que la substance enlevée à la levûre soit une substance albuminoïde. Un litre de levûre fraîche, demi-fluide, étant lavé par décantation, quatre fois avec 6 à 8 fois son volume d'eau, et délayé, par conséquent, dans 4 litres d'eau, celle-ci ne se charge que de peu de matière organique. Au bout de trois à quatre heures, un litre ne dissout pas plus de 350 milligrammes de matière et le pouvoir fermentant de cette levûre lavée paraît à peine affaibli. Si on laisse en contact la levûre lavée avec un égal volume d'eau pendant quelque temps, la proportion de matière organique dissoute augmente, et après quelques jours, l'eau en renferme dix fois plus que la précédente eau de lavage; 20 centimètres cubes de cette eau ont donné, après évaporation, 78 milligrammes de résidu, ce qui fait pour un litre $3^{gr},9$.

La substance organique dont l'eau se charge peu à peu, semble être un produit de décomposition d'une des parties intégrantes de la levûre; elle communique, on le sait, des propriétés très-remarquables à l'eau.

Du sucre de canne cristallisé qu'on y fait dissoudre se transforme en sucre de raisin; après quelques minutes déjà on obtient à froid un abondant précipité d'oxydule de cuivre, si on ajoute de la liqueur de Fehling. Le liquide a une réaction acide très-faible, est incolore, sans saveur, et devient laiteux lorsqu'on y ajoute de l'acétate de plomb et de l'acide tannique; il perd sa transparence au bout de quelques jours au contact de l'air, et il se produit un dépôt blanc, floconneux.

Pour avoir une idée de l'intensité de l'action de la substance organique sur le sucre de canne, j'ai fait dissoudre du sucre de canne en différentes proportions dans de l'eau de levûre, et j'ai déterminé, après vingt-quatre heures, la

quantité de sucre de raisin formé. J'ai constaté que 25 grammes de sucre de canne dans 100 centimètres cubes d'une solution pareille se sont transformés en totalité en sucre de raisin; ces 100 centimètres cubes de solution renfermaient $0^{gr},39$ de substance organique; je crois que, dans la même solution, de plus grandes quantités de sucre de canne auraient pu être transformées encore en sucre de raisin.

Si l'on fait bouillir cette solution, elle n'agit plus sur le sucre de canne.

Il n'y a pas de doute sur la nature de l'action que l'eau exerce sur la levûre; elle renferme, comme le fait voir la manière dont elle se comporte à l'air et à la température de l'ébullition, une matière en voie de décomposition. C'est ce mouvement de décomposition qui détermine la transformation du sucre de canne en sucre de raisin; les particules du sucre de canne se comportent, comme si elles faisaient partie intégrante de la matière azotée en décomposition; elles prennent un nouvel arrangement. Le contact avec une très-faible quantité de cette substance en voie de transformation produit le même effet que le contact des acides minéraux et une affinité très-puissante.

Nous observons un phénomène analogue dans l'effet qu'exerce l'aldéhyde éthylique sur le cyanogène en solution aqueuse; une très-petite quantité d'aldéhyde ajoutée à cette solution détermine l'union du cyanogène avec les éléments de 2 atomes d'eau, pour former de l'oxamide; l'aldéhyde est, on le sait, une substance très-altérable. Il est manifeste que l'aldéhyde, dont une partie se transforme en un composé analogue à l'acroléine, exerce pendant cette transformation une action qui provoque un nouveau groupement des éléments du cyanogène avec ceux de l'eau. Récemment, Schmitt et Glutz ont remarqué que le contact de l'acide chlorhydrique concentré transforme le cyanogène en oxamide, aussi bien que le

sucre de canne en sucre de raisin. Il est à remarquer encore que la salicine est transformée par l'acide sulfurique faible de même qu'elle l'est par l'émulsine.

Nous savons que la substance, la diastase, qui se produit pendant la germination de beaucoup de graines de céréales est un composé azoté, qui transforme l'amidon en sucre de raisin et en dextrine; lui aussi, perd cette propriété à la température de l'ébullition.

L'émulsine agit sur la salicine et l'amygdaline; l'hélicoïdine est transformée par cet agent en acide salicyleux, saligénine et sucre; l'arbutine en hydroquinone et sucre; l'émulsine n'a d'action ni sur l'amidon ni sur le sucre de canne.

La diastase agit sur l'amidon et non sur l'amygdaline; la matière que renferme l'eau de levûre agit sur le sucre de canne et point sur l'amidon. Une quantité d'autres substances organiques se comportent d'une manière analogue : la salive agit sur l'amidon comme la diastase sur l'orge; elle décompose comme l'émulsine la salicine en sucre et saligénine (Städeler); le suc pancréatique contient une matière qui transforme l'amidon en sucre, les graisses en glycérine et en acides gras. La pepsine fait partie de la même classe de composés; tous sont azotés et perdent à la température de l'ébullition leur propriété; abandonnés à eux mêmes, ils la perdent également. Nous voyons parmi ces matières des substances de la composition la plus diverse, mais jouissant de propriétés analogues; chacune d'elles, cependant, produit un effet spécial, ce qui prouve bien la diversité de ces composés.

L'action de la substance que renferme l'eau de levûre sur le sucre est certainement différente de celle qu'exerce la levûre elle-même.

Aucun des chimistes qui se sont occupés de l'étude chimique de la levûre n'a obtenu les mêmes chiffres à l'analyse : Mitscherlich a trouvé 47 pour 100 de carbone,

Schlossberger jusqu'à 50 pour 100; le premier, a obtenu 10 pour 100 d'azote; le second, 12,5 pour 100.

Le Dr Reichenbach, dans des essais faits dans mon laboratoire, a trouvé 34,57 pour 100 de carbone et 7,41 pour 100 d'azote, comme moyenne de quatre analyses de la levûre desséchée à 100 degrés. Cette levûre était très-active à l'état humide.

La composition de la levûre varie, on peut dire, d'un jour à l'autre, et c'est là un signe certain des transformations qui ont lieu sans cesse dans cette substance.

La levûre renferme toujours du soufre; elle dégage de l'hydrogène sulfuré pendant qu'elle pourrit. Mitscherlich y a trouvé 0,6 pour 100 de soufre. D'après des essais faits dans mon laboratoire, la levûre sèche examinée renfermait 0,685 pour 100 de soufre, une autre 0,568 (Reichenbach), une troisième 0,387 (Dempwolff).

La quantité de matières fixes varie dans la levûre autant que celle des matériaux combustibles. On trouve généralement dans la levûre sèche, 7 à 8 pour 100 de cendres très-riches en phosphate de potasse. Il est évident que ce sel est engagé dans la levûre, comme dans les graines des céréales, à l'état de combinaison chimique; en effet, on ne peut le retirer par le lavage.

Deux échantillons de cendres de levûre ont présenté la composition suivante :

	I.	II.	Mitscherlich.
Acide phosphorique....	44,76	48,53	59,3
Potasse..............	29,07	30,58	28,3
Soude................	2,46	»	»
Chaux................	2,39	2,10	12,5 (Chaux et Magnésie)
Magnésie.............	4,09	4,16	
Acide silicique........	14,36	»	»
Chlore, acide carbonique, oxyde de fer........	2,16	»	»
	99,25		

La cendre de levûre contient, dans une proportion approchée, les mêmes éléments que le grain de froment, et, après défalcation de la silice, sa composition ressemble à celle de l'orge. D'autres cryptogames, tels que la truffe et la morille, renferment plus de potasse (O. Kohlrausch).

	Tuber cibarium.	Morchella esculenta.
Acide phosphorique..........	32,96	39,03
Potasse....................	54,51	49,51
Chaux et magnésie..........	22,83	18,48
Acide sulfurique...........	1,17	2,98

Dans la cendre de levûre, il faut noter l'absence du soufre; elle s'explique peut-être par la prédominance de l'acide phosphorique; la cendre des champignons ordinaires (*Agaricus campestris*) renferme 24,29 pour 100 d'acide sulfurique, mais seulement 15,43 pour 100 d'acide phosphorique (Kohlrausch).

Les cryptogames sont des parasites vivant de matières organiques élaborées dans l'organisme d'autres plantes. Les spores des cryptogames se comportent à l'égard des végétaux morts, des cadavres des animaux ou des dissolutions qui renferment leurs parties constitutives, comme la fleur d'une plante annuelle, d'une céréale par exemple, qui, après la fécondation, s'assimile, pour former la graine qui se développe, les matériaux existant déjà dans les feuilles, les tiges et les racines. D'une manière toute semblable, les résidus de la végétation morte, à savoir les substances protéiques, les phosphates et les matières solubles non azotées, se portent dans le cryptogame qui croît et prennent, par l'intermédiaire de la force organique qui se manifeste en lui, la forme d'albumine, de légumine, de sucre, de mannite et de cellulose, etc. Schlossberger (*Ann. Ch. und Pharm.*, t. LII, p. 115) a trouvé à peine des traces de phosphate dans le bois de chêne pourri, et cependant le champignon parasite

(*Daedalea quercina*) qui y croît en renferme en quantité notable.

On connaît l'altérabilité de la levûre. Si, sous forme de pâte et recouverte d'eau, elle est placée dans un endroit frais, on observe un dégagement gazeux; le gaz est de l'acide carbonique sans azote.

Il se produit dans la levûre pâteuse des cavités ayant la forme d'entonnoirs et laissant dégager comme de petits cratères des bulles gazeuses; la plus grande quantité de ce gaz se dissout dans l'eau qui surnage et s'évapore avec celle-ci.

Si l'on augmente la température de la levûre humide, le dégagement gazeux augmente; il se produit une mousse à la surface du liquide. La décomposition de la levûre, qui a lieu déjà à la température ordinaire, est activée par une élévation de celle-ci.

A 30-35 degrés, il s'établit une fermentation presque tumultueuse, exactement comme dans une dissolution de sucre à laquelle on aurait ajouté une quantité suffisante de levûre fraîche. Si le vase n'est pas assez spacieux et qu'il ait un goulot étranglé, la matière mousseuse et fermentante déborde facilement. Lorsque l'eau qui surnage la levûre a environ le même volume que celle-ci, il se produit pendant la fermentation de la levûre une pâte homogène, qui, à la fin de la fermentation, se sépare de nouveau en un dépôt et en un liquide clair surnageant, de couleur jaunâtre.

J'ai déjà signalé l'acide carbonique comme étant un produit de cette fermentation déterminée par la levûre; l'alcool en est un autre. La présence de ces deux corps a déjà été observée, par MM. Béchamp et Pasteur, dans l'eau qui est en contact avec la levûre. M. Pasteur avait trouvé aussi que, lorsqu'on fait fermenter très-peu de sucre avec beaucoup de levûre, on trouve une quantité d'alcool supérieure à celle qui correspond à la proportion de sucre ajoutée, et

il en déduit que l'alcool a dû nécessairement provenir de la levûre.

M. Pasteur décrit ce phénomène de la manière suivante : « La levûre de bière, formée à peu près exclusivement de globules arrivés à leur développement normal, adultes si l'on peut s'exprimer ainsi, est mise en présence du sucre. Sa vie recommence. Elle donne des bourgeons. C'est un fait avéré. Y a-t-il assez de sucre dans la liqueur, les bourgeons se développent, assimilent du sucre et la matière albuminoïde des globules mères. Ils arrivent ainsi, peu à peu, au volume que nous leur connaissons. Voilà l'image fidèle des fermentations lentes ordinaires. Supposons, au contraire, un poids de sucre de beaucoup insuffisant pour amener les premiers développements à l'état de globules complets ou même de globules formés et visibles, on se trouve dans le cas des expériences que je viens de rapporter, et l'on aura affaire en quelque sorte à des globules mères ayant tous de très-jeunes petits. La nourriture extérieure venant à manquer, les très-jeunes bourgeons vivent alors aux dépens de globules mères. » (Page 419.)

Il explique ainsi qu'il suit la fermentation de la levûre elle-même : « La vie de cette espèce de mycoderme se déclare dès que les conditions de température et d'humidité sont convenables. Comme une graine toujours prête à germer, la levûre, si elle a la température et l'eau nécessaires, vit aux dépens de sa propre substance, et sa vie se manifeste par l'acte physiologique qui la caractérise : la formation de l'acide carbonique, de l'alcool, de l'acide succinique et de la glycérine. Vient-on à placer cette levûre en présence du sucre, elle ne fait que continuer cette vie qui n'est jamais suspendue, mais alors elle en accomplit toutes les phases avec une bien plus grande énergie apparente, parce que dans le même temps la somme de vie et d'organisation est incomparablement accrue. »

Je dois avouer que je ne suis pas en état de me faire une

idée claire de l'opinion de M. Pasteur sur la cause de la fermentation du sucre et de la levûre, d'après les développements précédents donnés par lui. M. Pasteur a enrichi l'histoire de la fermentation d'une quantité de faits intéressants, mais relativement à la cause de la décomposition du sucre nos connaissances n'en ont pas été élargies.

On ne peut douter que la levûre qui se développe dans la bière en fermentation ne consomme une certaine quantité de sucre pour constituer la paroi de sa cellule; mais il est parfaitement impossible d'expliquer comment la transformation du sucre en cellulose, c'est-à-dire d'un hydrate de carbone en un autre renfermant moins ou plus d'eau, peut déterminer ultérieurement la décomposition d'une quantité de sucre dissous.

Dans un de ses essais, M. Pasteur a ajouté, à une solution de $9^{gr},899$ de sucre, 20 centimètres cubes d'une décoction aqueuse limpide de levûre et un peu de levûre. Le liquide est entré en fermentation, et la levûre, ajoutée comme semence, s'est considérablement augmentée. Après décomposition complète du sucre, le poids de la levûre s'est élevé à 152 milligrammes. La levûre renferme, suivant M. Pasteur, $18\frac{1}{2}$ pour 100 de cellulose environ en moyenne. Si nous mettons à la place de cette quantité de cellulose 20 pour 100 de sucre, il y aura eu 9898 milligrammes de sucre décomposés, et 30 milligrammes auront été employés pour former la levûre.

Il n'est guère possible d'imaginer que l'acte physiologique consistant à transformer 30 milligrammes de sucre en substance cellulaire de la levûre puisse être la cause de la décomposition d'une quantité de sucre 327 fois plus grande en acide carbonique et alcool ou en acide succinique, glycérine et acide carbonique, tous produits qui n'ont pas part à la vie de la cellule.

L'explication de la fermentation de la levûre elle-même et de la formation de l'alcool et de l'acide aux dépens de sa

substance propre, que donne M. Pasteur, est plus obscure encore. Lorsque la cellule de la levûre, la température et l'humidité aidant, germe comme une graine et donne naissance à des bourgeons, la substance des cellules adultes peut être employée à la formation des jeunes; cela se comprend; mais il reste à expliquer l'origine de l'alcool et de l'acide carbonique. Les jeunes cellules ne peuvent agir que par la substance des cellules adultes qu'elles se sont assimilée.

M. Pasteur pense que, dans la fermentation déterminée par la levûre, la cellulose des cellules adultes ou mères est transformée en sucre, dont une partie est utilisée pour former la paroi cellulaire des bourgeons qui se développent, tandis que l'autre est décomposée en alcool, acide carbonique, acide succinique, etc. Cette opinion pourrait facilement être contrôlée par le dosage de la cellulose et de l'alcool; la quantité d'alcool formé devrait correspondre à la quantité de cellulose qui disparaît.

J'ai essayé d'extraire la cellulose de la levûre par la méthode de M. Schlossberger (*Ann. Ch. und Pharm.*, t. LI, p. 205), mais je n'ai pas réussi à l'obtenir parfaitement exempte d'azote. En les traitant successivement par l'acide chlorhydrique faible pour dissoudre les phosphates terreux, ensuite par la potasse bouillante, les cellules de levûre délayées dans l'eau sont devenues presque translucides; néanmoins, vues au microscope, elles ont toujours paru remplies de granulations; sur le filtre, elles ont pris l'apparence d'une masse glaireuse épaisse et trouble devenant, après dessiccation, grise et filamenteuse comme de la pâte à papier.

Je me suis assuré que la grande partie était composée de cellulose; elle était soluble dans l'acide sulfurique sans noircir, et, dans une solution pareille maintenue pendant quelque temps à l'ébullition, on pouvait facilement démontrer la présence du sucre : 100 parties de levûre n'ont pas

fourni plus de 17 pour 100 de cellulose, de la nature de celle décrite plus haut, et plus souvent moins. Je ne pense pas que la levûre renferme plus de 12 à 14 pour 100 de cellulose pure. La cellulose de la levûre ne se dissout pas dans l'oxyde de cuivre ammoniacal.

M. Pasteur a trouvé, dans trois essais : 17,77; 19,29 et 19,21; en moyenne, 18,76 pour 100 de cellulose.

Il n'est pas difficile de doser l'alcool qui se forme pendant la fermentation de la levûre.

La levûre employée à cet usage était, comme celle qui a servi à mes expériences, de la levûre dite *inférieure*, provenant des brasseries de Munich; on la délayait dans l'eau et on la débarrassait ensuite des résidus de bière et de houblon au moyen d'un tamis très-fin. On laissait déposer la levûre passant au travers du tamis avec l'eau; le dépôt était de nouveau divisé, mêlé avec 10 fois son volume d'eau et lavé par décantation avec de l'eau pure constamment renouvelée, jusqu'à ce que l'eau surnageante ne montrât plus de coloration. Lorsqu'on sépare la levûre de l'eau, il s'en dépose facilement une partie; une autre reste plus longtemps suspendue. Il est avantageux de ne pas attendre l'éclaircissement complet de l'eau, mais de décanter le liquide trouble, dès que la masse la plus grande s'est déposée avec un bord net, ce qui a lieu assez rapidement. Lorsque cette opération a été effectuée plusieurs fois, on obtient une levûre d'une composition très-constante, qui, vue au microscope, ne laisse pas apercevoir de cellules étrangères.

On empêche la levûre de s'agglomérer en grumeaux sous l'eau, en ajoutant dans le principe un peu de carbonate de potasse à l'eau de lavage. Le pouvoir fermentant de la levûre n'en est pas diminué.

J'ai fait remarquer que la fermentation de la levûre a lieu le plus rapidement à une température de 30 à 35 degrés C. Après trente-six heures, on observe à peine encore un dégagement d'acide carbonique.

Une température de 60 degrés tue les cellules de la bière; si, après avoir été délayées dans l'eau, elles sont exposées à cette température, elles ne sont plus susceptibles de fermenter et ne déterminent plus de fermentation dans l'eau sucrée.

I. 1 500 centimètres cubes de levûre humide délayée avec soin dans l'eau ayant donné, après deux expériences concordantes, 147 grammes de levûre sèche, soumis à la distillation après dix-huit heures, ont fourni $14^{gr},792$ d'alcool aqueux d'une densité de $0,8472 = 11^{gr},981$ d'alcool.

II. 1 200 centimètres cubes $= 48^{gr},88$ de levûre sèche, soumis à la distillation après trente-six heures, ont donné $6^{gr},188$ d'alcool.

III. 1 200 centimètres cubes $= 91^{gr},5$ de levûre sèche, après vingt-quatre heures, $8^{gr},23$ d'alcool.

IV. 1 000 centimètres cubes $= 79^{gr},22$ de levûre sèche, après dix heures, $6^{gr},66$ d'alcool.

V. 1 000 centimètres cubes $= 100^{gr},58$ de levûre sèche, après trente-six heures, $13^{gr},9$ d'alcool.

Si l'on calcule la quantité de cellulose qui correspond à l'alcool obtenu dans ces cinq expériences et qu'on la compare avec la cellulose renfermée dans la levûre, on obtient le résultat suivant. La base de ce calcul est la détermination de la cellulose faite par M. Pasteur, qui en admet 18,76 pour 100 en moyenne; d'après les essais que j'ai faits moi-même, la levûre renfermerait, ainsi qu'on l'a vu plus haut, moins de cellulose.

Dans l'essai I, 147 grammes de levûre ont été soumis à la fermentation; ils renfermaient $27^{gr},27$ de cellulose, qui, transformée en sucre, aurait pu fournir $15^{gr},7$ d'alcool; ils ont fourni en réalité $11^{gr},98$ d'alcool, répondant à 76 pour 100 de la cellulose de la levûre. Sur les $27^{gr},57$ de cellulose, $8^{gr},63$ seraient restés inaltérés.

	Levûre.	Cellulose.	Auraient dû fournir alcool.	Ont fourni alcool.	Pour 100 de cellulose.
	gr	gr	gr	gr	
I.....	147,0	27,57	15,7	11,98	76
II....	48,8	9,16	5,2	6,18	118
III....	91,5	17,16	9,7	8,23	87
IV....	79,22	13,85	7,8	6,66	85
V.....	100,58	18,86	11,26	13,90	120

On remarque que la quantité d'alcool formée a augmenté avec la durée de la fermentation. Dans les essais II et IV, où la durée de la fermentation a été prolongée de douze à dix-huit heures, on a obtenu proportionnellement plus d'alcool que dans les trois autres essais, et il est probable que si pour ceux-ci on avait continué la fermentation à une température appropriée, on aurait obtenu une plus forte proportion d'alcool. Le résultat de ces essais n'est, pour ce motif, pas moins concluant que celui des autres.

Si l'alcool était formé aux dépens de la cellulose des parois cellulaires, toutes les cellules auraient disparu complétement après la fermentation, et on n'aurait pas pu démontrer leur présence dans le résidu; mais il est évident que, pendant la fermentation de la levûre, le nombre des cellules n'est pas diminué, et que les cellules ne disparaissent pas.

J'ai dosé la cellulose dans le résidu de l'essai V. Il a été alternativement traité avec de la potasse faible et de l'acide chlorhydrique dilué et lavé un grand nombre de fois par décantation. Une perte n'a pu être évitée. Il est resté en tout $11^{gr},750$ de cellulose.

D'après l'examen microscopique de M. le professeur Dr Nageli, les cellules de levûre qui ont fermenté sans sucre ont exactement la forme et la dimension des cellules de la levûre ordinaire; elles diffèrent de ces dernières, en ce qu'elles ont une membrane cellulaire plus consistante et plus épaisse, ne donnent plus de bourgeons, renferment un

plasma granuleux et moins abondant. Ce sont des cellules mortes, et la fermentation de la levûre est une décomposition du contenu de la cellule; dans cette fermentation, on ne constate pas la moindre odeur de putréfaction.

Le liquide surnageant à la levûre fermentée et obtenu par le lavage du résidu donne à l'ébullition une masse coagulée, blanche, qui a tout à fait l'apparence de l'albumine coagulée; l'eau de baryte y détermine un précipité blanc de phosphate de baryte. Si l'on ajoute à cette solution de l'alcool, aussi longtemps qu'il se produit un trouble, il se dépose une masse sirupeuse, et le liquide clair jaunâtre surnageant, laisse, après élimination de l'alcool, de petits cristaux, qui, purifiés, constituent de petites feuilles nacrées tendres : c'est de la *leucine*.

La substance que précipite l'alcool est riche en azote et renferme une certaine quantité de soufre; après ébullition, avec de la potasse concentrée, l'addition d'un acide détermine un dégagement d'hydrogène sulfuré. Le résidu de la fermentation de la levûre, qui consiste en cellules mortes, constitue, après lavage et dessiccation, une masse résistante brune, dans laquelle on a dosé l'azote et le soufre; quatre déterminations ont donné : 5,65; 5,79; 5,85; 5,48; en moyenne 5,64 pour 100 d'azote; et 0,603; 0,489 et 0,493 pour 100 de soufre.

La levûre fraîche renferme 7,4 pour 100 d'azote, la levûre fermentée, au contraire, en contient 1,76 pour 100 en moins; il est clair que, dans la fermentation de la levûre, la partie azotée éprouve une décomposition; une grande partie devient soluble, une moins grande reste dans les cellules de la levûre. Cette dernière partie cède à la potasse faible une matière ressemblant à de la caséine, qui est précipitée de la solution alcoolique par les acides, en flocons épais; l'analyse a conduit à moins d'azote que n'en renferme la caséine pure, à savoir : 11,39 pour 100 d'azote seulement.

Il est clair que si ce n'est pas la cellulose de la cellule de la levûre qui a fourni les matériaux pour former l'alcool et l'acide carbonique, ceux-ci dérivent d'une substance de composition identique au sucre ou rapprochée, et qui fait partie du contenu de la cellule; et comme cette substance ne peut être enlevée par lavage à la levûre, elle doit nécessairement être contenue dans la cellule, sous forme d'une combinaison solide, avec un autre corps qui est riche en azote et en soufre.

Si, dans l'expérience V, on calcule quelle est la quantité de sucre qui correspond à l'alcool obtenu, on trouve que 13gr,9 d'alcool répondent à 27 grammes de sucre ($C^{12}H^{12}O^{12}$); si l'on ajoute à ce sucre la cellulose contenue dans 100 grammes de levûre, qui, d'après M. Pasteur, est 18,75 et, d'après mes déterminations, 16,5, on obtient une somme de 45,6 ou 43,5 pour 100 de matériaux non azotés de levûre; il resterait par conséquent 54,4 pour 100 ou 56,5 pour 100 de matériaux azotés, renfermant 7,41 d'azote; ce qui fait, pour cette substance, 13 à 13 $\frac{1}{2}$ pour 100 d'azote, environ 1 $\frac{1}{2}$ à 2 pour 100 de moins que n'en renferment les matières albuminoïdes. En tenant compte de ce que la levûre doit renfermer moins de 16 $\frac{1}{2}$ pour 100 de cellulose à l'état pur, et cède à l'alcool une certaine quantité de graisse solide et liquide et une substance résineuse amère, provenant sans doute du houblon (*Schlossberger*, *loc. cit.*, p. 198), on ne commettra pas d'erreur, si l'on admet que la substance azotée et sulfurée de la levûre est ou une matière albuminoïde proprement dite ou une combinaison très-voisine des matières albuminoïdes; et il est hors de doute qu'elle dérive d'une matière albuminoïde.

Les opinions ne diffèrent pas sur la manière dont se comporte la levûre dans le mélange où se produit la bière; dès que des cellules de levûre complètes se sont formées, la décomposition du sucre commence, en même temps que la formation des cellules de levûre continue,

sans interruption, jusqu'à destruction de la totalité du sucre.

J'ai fait remarquer que la décomposition du sucre est accompagnée d'une modification du contenu des cellules, dont une partie constitutive azotée devient soluble et passe dans le liquide en fermentation; ce dernier s'appauvrit en substance azotée quand celle-ci devient partie intégrante des cellules, et s'en charge de nouveau lorsque le contenu de la cellule se décompose.

Déjà, en l'année 1853, MM. Graham, A.-Ed. Hoffmann et Redwood ont reconnu, dans leurs recherches sur la fermentation de la bière, provoquées par un examen des impôts sur cette matière (*Chem. Soc.*, *Qu. J.* V, 229), qu'un liquide fournissant de la bière chargée de houblon coloré en clair par du malt renferme, avant la fermentation, 0,217 pour 100 d'azote et 0,134 pour 100 après la fermentation; il passait donc 0,083 pour 100 de la totalité de l'azote, appartenant au liquide dans la levûre, le reste retournait dans la liqueur en fermentation ou n'en était pas sorti. Les dosages nombreux d'azote que renferme la bière de Bavière faits par Feichtinger (*Ann. Chem. und Pharm.*, t. CXXX, p. 227) y ont fait constater une quantité d'azote constante et en moyenne encore supérieure.

L'expérience a fait voir au brasseur que la levûre ajoutée au liquide qui fournit la bière, pour en provoquer la fermentation, augmente de 18 à 20 fois, c'est-à-dire que 100 parties de levûre pâteuse donnent 1800 à 2000 parties de levûre de la même consistance.

Dans la fermentation du sucre avec la levûre, il ne peut y avoir, on le comprend, point de multiplication de levûre, car l'eau sucrée pure ne possède pas les matériaux sulfurés et azotés nécessaires pour alimenter les cellules de levûre.

M. Pasteur s'est formé, sur ce sujet, une opinion particulière; il dit : « Mais examinons les choses de plus près, et nous arriverons à nous convaincre que, dans la fermen-

tation des sucres en présence des matières albuminoïdes, *il ne se fait pas plus* et *même moins de levûre* que dans le cas où l'on effectue la fermentation avec de l'eau sucrée pure. »

Si l'on appelle *multiplication* de la levûre, le développement et l'augmentation des cellules de la levûre, l'énoncé de M. Pasteur est parfaitement incompréhensible et en contradiction avec les faits qu'il a constatés lui-même.

Dans l'une de ses expériences, il a ajouté 20 centimètres cubes d'une décoction aqueuse de levûre, renfermant 0,334 de matière azotée et une trace de levûre à une solution de $9^{gr},899$ de sucre; le liquide, après avoir fermenté, avait donné naissance à $0^{gr},152$ de levûre sèche. Si l'on représente la trace de levûre par 2 milligrammes, elle aurait augmenté dans la proportion de 1 à 76; 100 de levûre auraient donné 7600.

Dans ses expériences avec de l'eau sucrée et de la levûre (p. 491), et particulièrement dans celle désignée par A, il a fait fermenter 100 grammes de sucre avec $4^{gr},625$ de levûre; la levûre a pesé $3^{gr},230$ après la fermentation; elle avait, par conséquent, perdu 30 pour 100 de son poids; 100 de levûre se sont réduits à 70; dans l'expérience B, 100 se sont réduits à 91.

Le poids du résidu de levûre a augmenté lorsqu'on a fait usage de beaucoup de sucre et de peu de levûre; la plus grande augmentation s'est manifestée dans l'expérience F, dans laquelle M. Pasteur a fait fermenter 100 de sucre avec $1^{gr},198$ de levûre; le résidu de levûre pesait 1,700; 100 de levûre sont devenus 142.

Si l'on compare l'augmentation de poids dans la première expérience, où 1 de levûre a donné 76, avec celle dans l'expérience où 1 de levûre n'a donné que 1,42, la différence est très-considérable, et l'on en comprend facilement la raison : dans la première expérience, il y avait, dans la liqueur en fermentation, une matière utile à l'alimentation

et à la multiplication des cellules de levûre; dans l'autre expérience, la fermentation a eu lieu dans l'eau sucrée pure.

Par *augmentation de la levûre*, on ne peut entendre autre chose qu'une augmentation des cellules de la levûre; mais une augmentation des cellules de la levûre suppose la présence d'une substance azotée pour former leur contenu azoté. Dans l'eau sucrée pure, il n'y a pas de substance azotée; il est donc impossible d'admettre que, dans la fermentation du sucre avec la levûre, le nombre des cellules de levûre actives puissent augmenter; l'augmentation de poids doit avoir une autre raison.

Pour établir son assertion, M. Pasteur a pris pour point de départ des hypothèses toutes différentes. Si l'on évapore à siccité une solution de sucre qui a fermenté, il reste, après traitement par un mélange d'éther et d'alcool, qui enlève l'acide succinique et la glycérine, un résidu qui est azoté et dont les éléments proviennent, suivant M. Pasteur, de la levûre; il les désigne sous le nom de *parties solubles* de la levûre; elles entrent en dissolution pendant la fermentation; elles doivent, dit-il, être ajoutées à la levûre qui subsiste après la fermentation, si l'on veut connaître sa véritable augmentation de poids. En procédant ainsi, il trouve, dans l'expérience A, que les parties solubles du liquide fermenté s'élèvent à $2^{gr},320$, et ceux-ci étant additionnés au résidu de la levûre $= 3^{gr},230$, il trouve en tout $5^{gr},550$ de levûre, ce qui fait $0^{gr},934$ de plus qu'il n'avait pris de levûre. Il transforme ainsi le déficit de 33 pour 100 en un excédant de 20 pour 100. Il est exact que le liquide fermenté renferme une substance azotée qu'a dû fournir la levûre; mais M. Pasteur lui-même a prouvé, de la manière la plus convaincante, que toutes les parties constitutives du résidu qui reste après l'évaporation de ce liquide ne sont pas des éléments de la levûre.

Dans le § V de son Mémoire, qui porte le titre : *L'acide*

succinique, la glycérine, l'alcool et l'acide carbonique ne sont pas les seuls produits de la fermentation alcoolique, il décrit l'expérience suivante. Il a fait fermenter 100 grammes de sucre avec de la levûre, et il a déterminé, dans le liquide fermenté, l'acide succinique, la glycérine et les matières extractives.

La levûre employée à la fermentation pesait $1^{gr},198$; les matières extractives, débarrassées d'acide succinique et de glycérine, pesaient $1^{gr},130$; et la levûre restante, $1^{gr},700$. Le poids des matières extractives n'était donc inférieur que de 68 milligrammes à celui de la levûre employée. Il s'ensuit tout simplement que la majeure partie du résidu extractif n'a pas été fournie par la levûre, car il ne serait pas resté de levûre : au contraire, il en était resté plus que M. Pasteur n'en avait ajouté.

Les expériences faites sur la fermentation par MM. Graham, Hoffmann et Redwood doivent être prises aussi en considération pour appuyer l'observation de M. Pasteur qui fait voir que la majeure partie du résidu ne provient pas de la levûre. Ces chimistes signalent, dans le Mémoire en question, la formation d'une substance particulière qui se produit en même temps que l'alcool et l'acide carbonique, pendant la fermentation du sucre, quelque loin qu'on pousse celle-ci, et cela aussi bien dans des solutions de sucre de canne pur ou de sucre de raisin que dans le mélange donnant naissance à la bière. Une solution de sucre de canne dans 7 d'eau avec addition, dans trois expériences différentes, de $1\frac{1}{2}$, 3 et 6 pour 100, en volume, de levûre liquide, renfermait, après la fermentation, respectivement : 4,4; 3,72 et 3,7 pour 100 de cette substance non susceptible de fermenter et rappelant par ses propriétés le caramel ou l'acide glucique; c'était un sirop brun foncé, de nature extractive, d'une saveur amère un peu acide; il était formé d'un mélange de différentes substances; il ne renfermait pas de dextrine ou de sucre, tout en précipitant à l'ébullition, de

l'oxydule de cuivre dans les solutions alcalines d'oxyde de cuivre.

Ces résidus, à la vérité, n'ont pas été lavés avec de l'alcool et de l'éther avant les pesées, mais la comparaison de leurs poids avec la quantité de levûre montre, d'une manière manifeste, qu'entre ces deux corps, il n'y a pas de rapport; ces résidus devraient augmenter dans une certaine proportion avec le poids de la levûre, mais ils ne sont pas supérieurs pour une quantité double ou triple de levûre; de plus, on sait que l'acide succinique, pas plus que la glycérine, ne réduit les solutions alcalines de cuivre.

On ne peut donc pas admettre que les matières extractives qui restent dans le liquide, après la fermentation, soient des parties constitutives de la levûre, et l'on ne peut les additionner avec le résidu de la levûre, ainsi que l'a fait M. Pasteur.

Dans un liquide sucré, renfermant une substance azotée et sulfurée propre à l'alimentation du mycoderme de la levûre, le nombre des cellules de levûre actives augmente dans certains cas dans la proportion de 1 à 1000, et plus encore, la proportion de la matière azotée diminuant dans le liquide. Dans l'eau, avec addition de levûre, le liquide enlève une certaine quantité de substance azotée à la levûre pendant la fermentation; la puissance de la levûre diminue par là; en contact avec l'eau sucrée pour une seconde fois, elle décompose moins de sucre. J'ai trouvé que, si on lave chaque fois avec de l'eau la levûre qui reste après la fermentation de l'eau sucrée, une nouvelle eau sucrée ne fermente plus après qu'on a employé la levûre trois fois. Si on ne la lave pas, elle détermine encore une très-faible fermentation, lorsqu'on l'emploie pour la cinquième fois; mais après cela, elle est complétement épuisée.

Les phénomènes de la fermentation de l'eau sucrée avec la levûre, d'une part, et de l'eau sucrée renfermant des matériaux azotés propres à nourrir le mycoderme de la le-

vûre, de l'autre, diffèrent donc en ce qui concerne la formation et la multiplication des cellules de la levûre, et l'assertion de M. Pasteur, qui veut que, dans les deux cas, il se forme une égale quantité de levûre et que, même dans le cas de la fermentation de l'eau sucrée pure, il s'en produise plus que dans l'autre, ne repose par conséquent sur aucun fait positif.

J'ai trouvé, comme M. Pasteur, que lorsqu'on ajoute à 1000 centimètres cubes d'eau sucrée, renfermant 10 pour 100 de sucre, 20 centimètres cubes de levûre représentant de $3\frac{1}{2}$ à 5 grammes de matière sèche, le poids de la levûre restant après la fermentation est plus faible que celui de la levûre employée à l'état frais; le mélange, ces proportions étant employées, fermente rapidement, quelquefois même tumultueusement, et après trois à quatre jours, le liquide s'éclaircit déjà. Lorsque le liquide reste trouble, on peut admettre, d'une manière assez certaine, que la fermentation continue; c'est là un signe bien connu des brasseurs.

Mes essais confirment, en outre, le fait établi par M. Pasteur que, si l'on ajoute à l'eau sucrée moins de levûre qu'il n'est indiqué plus haut, le poids de la levûre ne diminue pas après la fermentation, mais augmente de 5 et quelquefois de 12 pour 100.

M. Pasteur a insisté sur la raison de cette augmentation de poids, et je crois pouvoir fournir maintenant des arguments tout à fait décisifs : l'augmentation de poids est déterminée par la manière remarquable dont se comporte la substance azotée que la levûre perd pendant la fermentation, et qui peut servir d'aliment et de matière première à de nouvelles cellules de levûre.

On conçoit facilement, maintenant, comment et pourquoi la levûre augmente de poids.

Au commencement de la fermentation, et pendant quelque temps encore, une partie de la substance azotée contenue dans les cellules de levûre se dissout dans le liquide

qui renferme encore beaucoup de sucre, et la levûre suivante qui reste se comporte, à l'égard de ce liquide, comme de la levûre fraîche qu'on aurait ajoutée à un mélange où se produit de la bière; elle bourgeonne, et il se forme de nouvelles cellules qui emploient la substance azotée dissoute pour régénérer le contenu primitif et actif de la cellule; ces nouvelles cellules agissant sur le sucre, il s'élimine de nouveau de la substance azotée, et ces faits peuvent se répéter pendant des mois.

La production de cellules fraîches et la formation de nouvelles parois cellulaires sont des phénomènes parallèles; celles-ci étant composées de cellulose, le poids de la levûre est augmenté du poids de la cellulose qui s'ajoute. Le poids de la levûre augmente, mais la proportion relative d'azote qu'elle renferme diminue incessamment.

On peut se rendre compte du phénomène qui vient d'être décrit, en faisant l'expérience suivante. On fait fermenter complétement un litre d'eau sucrée à 10 pour 100 avec 15 centimètres cubes de pâte de levûre humide, et l'on fait passer deux à trois fois le liquide clair qui surnage sur la levûre qui reste, à travers des filtres doubles; il ne reste plus trace de substance organisée dans le liquide. On le fait bouillir pour chasser l'alcool, et on le maintient à l'ébullition pendant une heure; il reste 450 à 500 centimètres cubes de solution environ; c'est là, comme il a été dit, que se trouve la substance azotée cédée par la levûre pendant la fermentation précédente. On fait dissoudre dans ce liquide 30 à 40 grammes de sucre; on ajoute, lorsqu'il est refroidi à 20 degrés à peu près, une trace de levûre ([1]), et l'on abandonne dans un petit flacon muni d'un bouchon en caoutchouc et d'un tube abducteur qui plonge dans l'eau; après dix heures, on observe un dégagement de gaz mani-

([1]) J'emploie de la levûre en pâte de la grandeur d'une tête d'épingle que je délaye dans 10 centimètres cubes d'eau; je prends de celle-ci un centimètre cube.

feste et au fond un dépôt de levûre. Le dégagement de gaz augmente sans cesse, et, après trois à quatre jours la quantité de levûre humide pâteuse s'élève de 450 à 600 milligrammes. Après huit et dix jours, le sucre a complétement disparu. On opère avec ce liquide, qui a servi deux fois, comme avec le premier, c'est-à-dire on filtre, pour séparer du dépôt de levûre, on évapore à la moitié du volume, on ajoute de nouveau du sucre et une trace de levûre; le même phénomène se répète; il s'établit une fermentation, et il se forme de nouvelle levûre.

En opérant ainsi, j'ai réussi à produire successivement quatre fois de la levûre complétement active, qui se comportait par conséquent avec l'eau sucrée, comme de la levûre fraîche.

La seule précaution qu'il ne faut pas négliger, lorsqu'on veut être sûr de réussir, est de neutraliser exactement, avec du carbonate de potasse, le liquide filtré et rapproché, après la première fermentation et toutes celles qui suivent; les liqueurs fermentées sont toujours acides, et l'acide augmente d'une manière absolue dans chacune des fermentations successives et d'une manière relative aussi, à cause de la concentration croissante, déterminée par l'évaporation du liquide.

La lenteur de la fermentation, lorsqu'on fait usage de faibles quantités de levûre, est déterminée par la reproduction du pouvoir fermentant nécessaire; la substance azotée et sulfurée, cédée au liquide par suite de la modification de la cellule de la levûre, n'a pas par elle-même cette action sur le sucre qui consiste à le partager en acide carbonique et alcool; elle l'acquiert, parce qu'elle sert d'aliment et de générateur à de nouvelles cellules de levûre et qu'elle reprend, dans la cellule elle-même, la forme de la combinaison qui peut réaliser la destruction du sucre.

Pendant la fermentation, il se fait un départ du contenu cellulaire azoté; une partie reste toujours dans la cel-

lule, devenue inactive à l'état insoluble, et c'est ainsi que l'action de la levûre a finalement un terme. Si toutes les substances azotées étaient éliminées et conservaient la propriété de former toujours à nouveau de la levûre, le phénomène de la production de la levûre serait un véritable mouvement perpétuel, une machine, produisant du travail et donnant naissance, dans son intérieur même, à la force nécessaire pour effectuer ce même travail.

Dans les cas décrits, de la fermentation de l'eau sucrée déterminée par la levûre de bière lavée, on a à peu près une image générale de toutes les fermentations analogues : avec une certaine proportion de levûre de bière, la fermentation est rapide, la levûre diminue de poids; avec très-peu de levûre, la fermentation peut, comme dans la fermentation secondaire des vins, se prolonger pendant des mois ou des années; dans ce dernier cas, la levûre augmente de poids.

On peut imaginer que la marche est la même dans les deux cas, et que ce n'est que la proportion de levûre qui influe; si la formation continue des cellules était la condition nécessaire de la fermentation, le nombre des enveloppes cellulaires, et par suite le poids de la cellulose, devrait augmenter tout aussi bien que dans la fermentation lente; mais on sait que, dans la fermentation rapide, le poids de la levûre restant diminue.

Si nous faisons abstraction de ce qui est pure manière de voir, la connaissance que nous avons des faits relatifs à la levûre se réduit à ce qui suit.

La levûre consiste en cellules végétales qui naissent et se multiplient dans un liquide renfermant du sucre et une matière albuminoïde, ou une substance dérivant d'une matière albuminoïde; la majeure partie du contenu cellulaire est formée d'un corps azoté et sulfuré uni à un hydrate de carbone ou à du sucre.

Depuis le moment où la levûre est à l'état parfait et est

abandonnée à elle-même dans l'eau pure, il s'établit un mouvement moléculaire qui se traduit par la transformation des parties intégrantes de la cellule. L'hydrate de carbone ou le sucre qu'elle renferme se scindent en acide carbonique et alcool, et une petite proportion de son principe sulfuré et azoté devient soluble et conserve, dans le liquide, le mouvement moléculaire qui y a pris naissance; cet ébranlement moléculaire communique à cette substance la propriété de transformer le sucre de canne en sucre de raisin.

Aucun autre corps étranger, si ce n'est l'eau, ne participe à ce phénomène.

Lorsqu'on ajoute à un mélange de levûre et d'eau, du sucre de canne, ce dernier commence par se transformer en sucre de raisin, et les particules de sucre, s'infiltrant à travers les parois cellulaires de la levûre, se comportent, dans la cellule même, comme le sucre ou l'hydrate de carbone, qui est une des parties constituantes du contenu cellulaire : ils se scindent par suite de l'action qui s'exerce sur eux en alcool et acide carbonique (ou acide succinique, glycérine et acide carbonique) ; il s'établit alors, comme on dit, la fermentation du sucre.

On ne connaît jusqu'à présent aucun cas bien étudié où il se soit formé de la levûre sans sucre, ni de cas où le sucre se soit scindé en acide carbonique et alcool, sans la présence et la coopération des cellules de la levûre ([1]).

([1]) Il n'est pas dit par là, qu'en outre du ferment organisé de la levûre, il n'en existe pas d'autre pouvant décomposer du sucre en alcool et acide carbonique; à propos de ce fait, je crois devoir appeler l'attention sur les propriétés éminemment remarquables du ferment de garance découvert par M. Ed. Schunck (ERDMANN et WERTHER, *Journ. für pract. Chemie*, t. LXIII, p. 222). M. Schunck a fait voir que, dans la garance et ses extraits aqueux, il s'établit, à une température modérée, un phénomène de fermentation qui décompose le rubian et donne naissance à un certain nombre de nouveaux corps, parmi lesquels le plus remarquable est l'alizarine. Ni la levûre, ni la caséine ne sont capables de décomposer le rubian, et l'émulsine est tout à fait inactive. Le ferment de la garance, que M. Schunck nomme *érythrozyme*, est un précipité brun, floconneux, qu'on obtient en précipitant par l'acide

M. Schlossberger a observé (*Ann. Chem. und Pharm.*, t. LII, p. 118) que beaucoup de champignons succulents (p. ex., *Agar. russula*, etc.), conservés dans un flacon à ouverture étroite, mais non fermée, donnent lieu spontanément à la fermentation alcoolique, de sorte que le suc obtenu par expression fournit de l'alcool; *mais, dans ce cas, il se forme de véritables cellules de levûre.*

Le rôle que joue l'organisme végétal dans le phénomène de la fermentation ne semble pas être douteux. Par son intervention seulement, une substance albuminoïde et le sucre peuvent s'unir pour former cette combinaison particulière ou cette forme instable sous laquelle seulement ils manifestent, comme partie constituante du mycoderme, une action sur le sucre. Si le mycoderme cesse de croître, le lien qui unit les parties constitutives du contenu cellulaire se dénoue, et c'est par le mouvement qui s'y produit, que les cellules de la levûre déterminent un dérangement ou une séparation des éléments du sucre ou d'autres molécules organiques.

Nous connaissons, comme il a déjà été dit, un certain nombre de combinaisons organiques dans lesquelles, en présence de l'eau, s'établit une modification et une décomposition ayant une certaine durée et se terminant par la putréfaction; et nous savons que d'autres matières organiques, qui par elles-mêmes ne sont pas susceptibles d'une pareille transformation, éprouvent, au contact des premières, une transposition ou décomposition de leurs molécules, comme le fait le sucre en présence de la levûre, sans coopération d'un acte vital.

---

chlorhydrique faible une solution aqueuse de garance faite à 38 degrés C.; il détermine, pendant la seconde phase de sa décomposision, une véritable fermentation alcoolique dans les solutions sucrées. M. Schunck a découvert à cette occasion de l'acide succinique parmi les produits de la fermentation (1854); cet acide, du reste, a déjà été observé et reconnu en 1848 par M. C. Schmidt à Dorpat dans toutes les liqueurs fermentées (voir *Handwörterbuch*, t. III, p. 224).

Lorsqu'on met fin au travail moléculaire ou à la transformation du contenu cellulaire, l'action de celui-ci sur le sucre est arrêtée : c'est de cette manière, par exemple, que la levûre peut garder pendant de longs mois ses propriétés, si on la place dans de l'eau chargée d'un peu de créosote (Béchamp), ou dans une solution faible d'acide carbonique (Dr von Pettenkofer), ou encore dans des liquides renfermant, comme le vin, une certaine quantité d'alcool et d'acide.

On conçoit que les produits qui se forment dans la fermentation de la levûre seule, ou avec addition de sucre, aux dépens de la substance azotée et sulfurée, ne peuvent pas être identiques, parce qu'il faut attribuer au sucre qui pénètre dans la cellule une réaction qui détermine un autre arrangement des particules du corps azoté ; le liquide séparé par filtration de la levûre fraîche qui a fermenté, et qui est riche en substance azotée, est du reste très-apte à former des cellules.

J'ai fait remarquer que la levûre exposée à une température de 60 degrés C. perd la propriété de fermenter spontanément ; un liquide sucré, en pleine fermentation, se comporte de la même manière ; lorsqu'on le chauffe au bain-marie à 60 degrés, la fermentation est interrompue et ne se rétablit plus pendant le refroidissement. L'excellent procédé de M. Pasteur, pour conserver le vin, en le chauffant à 60 degrés, semble avoir quelque rapport avec l'action de la chaleur sur la levûre.

J'ai remarqué que la levûre, pendant la putréfaction, possède longtemps encore la propriété de provoquer la fermentation de l'eau sucrée. On reconnaît facilement le moment où s'établit la putréfaction, en ajoutant à la levûre un peu de solution de salpêtre : lorsqu'elle fermente seule ou avec l'eau sucrée, elle ne décompose pas le salpêtre ; dès que la putréfaction s'établit, le nitrate se transforme en nitrite ; un échantillon du liquide, avec addition d'empois d'amidon

et d'iodure de potassium, donne alors, lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique très-faible, une coloration bleu foncé d'iodure d'amidon.

J'ai abandonné à elle-même une certaine quantité de levûre, pendant cinq semaines, à partir du commencement de la putréfaction, et de quatre jours en quatre jours, j'ai ajouté de cette levûre pourrie à de l'eau sucrée: même lorsque la putréfaction fût devenue tout à fait infecte, ces mélanges entrèrent en fermentation, et la mauvaise odeur y disparut régulièrement. Du reste, la quantité d'alcool diminue, et, à côté de l'acide carbonique, il se forme encore d'autres produits, que je n'ai pas étudiés davantage.

Relativement à la formation et au développement du mycoderme de la levûre, M. Pasteur a fait une observation qui a donné une nouvelle direction aux opinions admises jusqu'à ce jour.

On croyait, jusqu'alors, que le mycoderme de la levûre se développait comme les autres cryptogames, qui, comme les parasites, reçoivent leurs parties constitutives des organes des plantes ou des animaux, et qu'en particulier, il fallait, pour son développement et sa propagation à côté des phosphates, une substance albuminoïde ou un dérivé de celle-ci. Les expériences de M. Pasteur semblent mettre hors de doute que la levûre peut se propager dans des mélanges renfermant du tartrate d'ammoniaque, du sucre et des composés qui contiennent les cendres de la levûre de bière.

Il est surprenant que cette découverte n'ait pas attiré l'attention, car elle renferme un fait capital pour la physiologie végétale : à savoir la formation des substances albuminoïdes dans les plantes. Sur ce sujet, nous possédons à peine quelques hypothèses; il a été regardé jusqu'à présent comme une des plus grands énigmes de la nature organique.

Nous avons considéré, dans les plantes, les acides orga-

niques tels que : oxalique, malique, citrique, etc., comme des termes intermédiaires entre l'acide carbonique, le sucre, l'amidon, la cellulose, etc., chargés de ménager la transformation de l'acide carbonique en principe végétal; mais, pour la production des substances albuminoïdes dans les plantes, notamment dans les végétaux qui servent à l'alimentation, nous ne connaissons pas de substance azotée, hormis l'ammoniaque, à laquelle nous puissions rattacher leur formation.

Ce problème paraissait résolu par les expériences de M. Pasteur, car, si dans un mélange d'ammoniaque, d'acide tartrique, de sucre et de phosphate, les mycodermes de la le levûre se propagent et se développent, il faut absolument que les éléments de ce mélange aient formé une substance albuminoïde, parce que celle-ci constitue un des principaux matériaux du mycoderme de la levûre; dans chacune des nouvelles *cellules* de la levûre, il doit y avoir une certaine quantité de substance albuminoïde nouvellement produite; sans la présence de celle-ci, il ne serait pas formé de véritables cellules de levûre.

Il y a vingt-cinq ans, dans une Note sur la production de la substance albuminoïde dans les plantes (voir *Ann. Chem. und Pharm.*, t. LI, p. 287), j'ai attiré l'attention sur la possibilité de la formation de l'albumine dans les plantes, par l'union de l'ammoniaque et du sucre, avec élimination d'eau et d'oxygène :

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Sucre........} & C^{48}H^{48}O^{48} \\ \text{Ammoniaque..} & H^{18}Az^{6} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll} \text{Protéine..} & C^{48}Az^{6}H^{66}O^{14} \\ \text{Oxygène..} & O^{4} \\ \text{Eau.....} & H^{30}O^{30} \end{array}\right.$$

$$C^{48}Az^{6}H^{66}O^{48} \qquad\qquad C^{48}Az^{6}H^{66}O^{48}$$

La substance signalée ici sous le nom de *protéine* renferme les mêmes éléments, et dans la même proportion, que la caséine, abstraction faite du soufre de cette dernière; je

ne sais pas à la vérité dans quel état ce dernier s'est adjoint à la molécule.

Je n'ai donc pas été surpris de la production d'une substance albuminoïde aux dépens de l'ammoniaque et du sucre; j'étais plutôt familiarisé avec cette idée, mais, je ne pouvais penser à sa formation dans un champignon; car, sans élimination d'oxygène du sucre, elle n'était pas possible; mais le mycoderme de la levûre se développe à l'abri complet de l'ammoniaque, et jusqu'à présent une élimination d'oxygène chez les champignons n'a jamais été constatée.

Si l'on examine avec plus d'attention les expériences qui ont précédé l'expérience capitale de M. Pasteur, et qui l'y ont conduit, il n'est presque pas possible de ne pas concevoir quelques doutes.

M. Pasteur avait ajouté du tartrate d'ammoniaque à de l'eau sucrée et avait trouvé, après la fermentation du liquide, moins d'ammoniaque qu'il n'en avait mis : il en conclut que l'ammoniaque disparue était entrée en combinaison et avait servi à la formation de la levûre; les trois principales expériences qu'il a faites relativement à la disparition de l'ammoniaque sont les suivantes :

I. — 100 grammes de sucre dissous dans 1 litre d'eau de levûre sont additionnés d'une trace de levûre et abandonnés à la fermentation. L'eau de la levûre renferme :

Avant la fermentation.............	gr 0,038	d'ammoniaque.
La liqueur fermentée.............	0,020	»
Ont disparu.....................	0,018	»

II. — 100 grammes de sucre, 10 grammes de levûre fraîche sont additionnés de 0gr,200 d'ammoniaque.

Avant la fermentation, il y a dans le liquide.......................	gr 0,0185	d'ammoniaque.
Après la fermentation...........	0,0015	»
Ont disparu....................	0,0170	»

III. — $19^{gr},575$ de sucre, $0^{gr},525$ de levûre et $0^{gr},475$ de tartrate d'ammoniaque.

Dans le liquide sont avant la fermentation	$0^{gr},088$	d'ammoniaque.
Après la fermentation	0,071	»
Ont disparu	0,017	»

Pour ces trois expériences, les quantités d'ammoniaque renfermées dans la liqueur fermentante sont entre elles comme 1 : 2 : 5, et il est surprenant que, néanmoins, la quantité d'ammoniaque disparue reste la même à peu près : 18 milligrammes dans la première expérience, et 17 milligrammes dans les deux autres. De plus, il est difficile d'admettre que, dans ces trois liquides en fermentation, une partie de l'ammoniaque ajoutée ait servi à la formation d'une substance azotée, pendant que, dans la liqueur fermentée, il restait encore des combinaisons azotées, qui sont très-propres à l'alimentation des cellules de la levûre, et en tout cas plus aptes à cet usage que l'ammoniaque ; sans addition d'ammoniaque, la fermentation dans les trois mélanges se serait exactement passée de la même manière.

L'égalité de la perte d'ammoniaque pour des quantités d'ammoniaque très-inégales dans le liquide fermentant semble plutôt indiquer une erreur commune à toutes les expériences et due à la méthode de dosage d'ammoniaque ; mais je ne veux pas insister sur cette hypothèse. On remarquera que M. Pasteur n'a pas appuyé sur l'établissement du fait le plus remarquable, à savoir : l'augmentation de la levûre aux dépens de l'ammoniaque présente dans le mélange fermentant.

Il est clair que, s'il avait ajouté un sel ammoniacal à l'un des deux mélanges contenant une certaine quantité de sucre, un égal volume de levûre et des traces de levûre, il aurait dû remarquer, dans les deux cas, une différence dans la quantité de levûre produite. Si l'ammoniaque avait pu

être employée pour produire de la levûre, le mélange renfermant l'ammoniaque aurait fourni plus de levûre que le mélange ne contenant pas d'ammoniaque.

La propriété qu'aurait l'ammoniaque de servir à la formation de la levûre n'a donc pas été démontrée par l'augmentation de la quantité de levûre, mais par le dosage de l'ammoniaque dans le liquide fermenté par voie analytique, qui a signalé une perte. M. Pasteur doit donc fournir encore, je le répète, la démonstration de la production de la levûre par l'ammoniaque.

Les expériences de M. Duclaux (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIX, p. 450) conduiraient à admettre que l'ammoniaque n'a pas d'influence sur la production de la levûre; il fit fermenter 40 grammes de sucre avec 15 grammes de levûre et 1 gramme de tartrate droit d'ammoniaque, et trouva que la levûre avait diminué de $2^{gr},501$ à $2^{gr},326$, c'est-à-dire de 8 pour 100; cette expérience ressemble à celles que M. Pasteur a faites sans la présence de l'ammoniaque.

Mais dans tous les liquides où se trouvent des matières propres au développement de la levûre, celle-ci augmente.

Je ne veux pas insister davantage sur ces considérations, et j'examinerai maintenant les principales expériences par lesquelles M. Pasteur pense avoir démontré la formation de la levûre au moyen de substances non azotées et d'ammoniaque.

Lorsqu'on ajoute une trace de levûre à :

10 grammes de sucre,
100 centimètres cubes d'eau,
$0^{gr},100$ de tartrate d'ammoniaque,
$0^{gr},075$ à $0^{gr},080$ de cendres de levûre,

il s'établit dans ce mélange, au bout de peu d'heures, un dégagement d'acide carbonique; le sucre est en partie décomposé, et la levûre augmente; $0^{gr},0062$ d'ammoniaque

(= 5^{mgr},2 d'azote) ont disparu, et la levûre produite a pesé 0^{gr},043, devant renfermer l'azote de l'ammoniaque, c'est-à-dire au delà de 11 pour 100 d'azote.

M. Pasteur a décrit avec beaucoup de détails cette expérience, et l'on peut en déduire avec assez de certitude qu'en définitive, il n'y a pas eu de fermentation alcoolique, mais une véritable fermentation lactique; il s'était, à la vérité, produit une quantité appréciable d'alcool, mais qui n'a pas été dosée, je suppose parce que la quantité en a été trop faible; 4 ½ grammes de sucre avaient été décomposés; le sucre s'était transformé en grande partie en un acide organique dont la proportion équivalait à 0^{gr},597 d'acide sulfurique; l'acide organique était principalement de l'acide lactique.

J'ai répété un grand nombre de fois, avec le plus grand soin cette expériance, et j'ai obtenu, comme M. Pasteur, les mêmes résultats, sauf la formation et l'augmentation de la levûre. La seule modification que je faisais éprouver aux mélanges consistait à faire bouillir les liquides et à les laisser refroidir dans le vase, avant d'ajouter la levûre. Dans une expérience, j'ai employé du sucre préalablement chauffé à 160 degrés, température à laquelle, comme on sait, il ne perd pas son pouvoir fermentant (1); j'ai trouvé aussi, qu'après douze heures, il s'était dégagé un peu d'acide carbonique et que le sucre s'était transformé en un acide organique, dont je n'ai pas déterminé davantage la constitution.

J'ai soumis à la distillation un de ces mélanges et j'ai recueilli 25 centimètres cubes d'un liquide, ayant une densité de 0^{gr},99968, peu différente par conséquent de celle de l'eau; mais, au moyen du réactif délicat de M. Lieben, j'y ai constaté la présence de l'alcool.

---

(1) M. le professeur Volhard, engagé par M. le professeur Nageli, a analysé du sucre candi transparent et parfaitement pur et y a reconnu toujours ½ pour 100 environ d'azote.

Une décomposition à lieu sans aucun doute dans ces circonstances, et il se forme aussi de l'alcool dont la quantité correspond probablement à celle de la levûre qu'on ajoute, quelque faible que soit sa proportion ; mais tout ce qui se passe ici n'a pas de ressemblance avec ce qui a lieu dans de l'eau sucrée à laquelle on a ajouté une quantité de substance azotée correspondant à la proportion d'azote renfermé dans $0^{gr},100$ de tartrate neutre d'ammoniaque ($15^{mgr},2$ d'azote); dans un mélange, par exemple de 100 centimètres cubes d'eau sucrée, dans lesquels il y a 5 grammes de sucre et 16 centimètres cubes d'une décoction de levûre fraîche, il s'établit, après addition d'une trace de levûre, au bout de huit heures, une fermentation manifeste; il se dégage lentement, sans interruption, des bulles d'acide carbonique, et le fond du vase se recouvre d'une couche très-blanche de levûre, dont la hauteur augmente jusqu'à ce que tout le sucre soit décomposé.

Je sais très-bien, qu'un argument négatif pour des recherches de ce genre n'inspire pas une confiance extrême, car il est facile de ne pas obtenir ce qu'un autre prétend avoir obtenu, et il suffit d'un manque d'habitude et de soin dans l'exécution d'expériences délicates pour conduire à des résultats contradictoires; cependant, je pense que je n'ai négligé aucune précaution, et M. le professeur Nageli, auquel j'ai remis un mélange préparé exactement d'après les indications de M. Pasteur, n'a pas été plus heureux que moi.

Des considérations d'un autre genre m'ont déterminé à interrompre ces essais, et de ne plus y consacrer mon temps [1].

On remarquera d'abord que, tout en ayant pesé le dépôt obtenu dans son expérience, M. Pasteur n'a nullement dé-

---

[1] On sait que, très-fréquemment il s'établit spontanément une décomposition, et il se forme des moisissures dans les sels ammoniacaux d'acides organiques sans qu'on ajoute aucun ferment.

montré que les 43 milligrammes obtenus étaient de la véritable levûre de bière; il aurait dû mettre ce dépôt en contact avec de l'eau sucrée, pour faire voir qu'il se composait réellement de *Torula cerevisiæ;* le sucre aurait dû entrer en fermentation. Le microscope est un instrument qui ne mérite pas beaucoup de créance, lorsqu'il s'agit d'établir la nature de choses pareilles. A en juger par la très-grande proportion d'acide lactique qui s'est formée aux dépens du sucre dans son expérience, il faut que la semence de *Torula cerevisiæ* ait donné naissance à de la levûre d'acide lactique, c'est-à-dire à du *Penicillium glaucum*, et le dépôt observé a dû en être formé.

Il est remarquable, de plus, que, suivant M. Pasteur, il s'est produit de la levûre de bière dans des mélanges ne contenant pas de soufre; or, il n'existe pas de levûre de bière ne contenant pas de soufre; la principale matière constituante de la levûre est une substance azotée qui renferme autant, ou même plus, de soufre que la caséine.

Ni le sucre, ni le tartrate d'ammoniaque ne renferment de soufre, et la cendre de levûre de bière n'en contient pas. La cendre de levûre que j'ai employée renfermait une trace d'acide sulfurique, mais si cette cendre avait même renfermé une quantité notable d'acide sulfurique, on ne pourrait admettre que le mycoderme possède la propriété de décomposer l'acide sulfurique, qu'autant qu'il serait clairement prouvé que, dans les mélanges de M. Pasteur, il se forme de la véritable levûre de bière.

J'attends avec une vive impatience cette démonstration, et si M. Pasteur devait réussir à la fournir, le domaine de la physiologie végétale s'enrichirait d'un fait excessivement important: ou bien il existerait de la levûre ne renfermant pas de soufre, ou bien les mycodermes auraient la propriété de décomposer l'acide sulfurique et de produire une matière albuminoïde avec le soufre provenant de l'acide sulfurique, l'ammoniaque et les éléments du sucre ou de

l'acide tartrique ; propriété qui devait, à ce que nous pensions jusqu'à présent, n'appartenir qu'aux plantes vertes exposées à la lumière.

Le fait que M. Pasteur a obtenu, dans ses dosages d'ammoniaque provenant des liquides fermentés, moins d'ammoniaque qu'il n'en avait ajouté ne peut, en aucune façon, démontrer l'opinion qui veut que cette ammoniaque ait servi à alimenter et à former de la levûre ; car, je le répète, dans *aucune expérience,* il n'a constaté la formation ou la multiplication de véritable levûre à la suite d'une addition d'ammoniaque à un liquide fermentant ([1]).

Lorsque, pour chasser l'ammoniaque, j'ai fait bouillir des liqueurs fermentées avec de la magnésie calcinée, ainsi que l'a fait aussi M. Pasteur, j'ai souvent obtenu moins d'ammoniaque que n'en renfermait le liquide ; mais, dans ce cas, on pouvait démontrer la présence de l'ammoniaque manquant dans la magnésie qui constituait le résidu ; il s'était formé du phosphate ammoniaco-magnésien en conséquence de la présence de phosphates alcalins solubles qui se rencontrent toujours dans les liqueurs fermentées.

M. Pasteur s'est occupé de savoir ce que devient l'azote de la levûre dans la fermentation ; il dit : « Il ne se forme pas la moindre quantité d'ammoniaque dans la fermentation alcoolique aux dépens de la levûre (p. 380) » ; cela est, à la vérité, en contradiction avec ce qu'il affirme à la page précédente, à savoir : qu'un litre d'eau renfermant les parties solubles de la levûre, lui a fourni $0^{gr},038$ d'ammoniaque. J'ai constaté moi-même que toutes les liqueurs fermentées contiennent de l'ammoniaque, mais en très-faible

---

([1]) Feu mon ami Pelouze m'avait fait part, il y a neuf ans, des résultats des travaux de M. Pasteur sur la fermentation. Je lui répondis que, pour le moment, je ne me sentais pas disposé à changer d'opinion sur la cause de la fermentation ; que, s'il était possible de produire ou de multiplier avec de l'ammoniaque de la levûre dans des liqueurs fermentantes, l'industrie s'emparerait rapidement de ce fait, et que je voulais attendre cela ; mais, jusqu'à présent, rien n'a été changé dans la fabrication de la levûre de bière.

proportion ; il semble que l'azote est éliminé sous une autre forme, en partie sous celle de bases organiques ; je n'ai pu découvrir de la levûre dans les résidus de la fermentation, probablement parce que la fermentation en était trop faible. M. Ludwig a constaté la présence de la triméthylamine dans toutes les sortes de vin qu'il a examinées ; M. Oser aussi a décrit une base très-remarquable non oxygénée et très-riche en azote, comme étant un produit constant de la fermentation du sucre avec la levûre ; d'après ses expériences, cette base peut être un produit constant de la fermentation du sucre de canne.

Dans les contrées vinicoles de la France, où des milliers d'hectolitres de vin sont soumis à la distillation pour la fabrication de l'eau de vie, les résidus de cette opération constitueraient sans doute une matière première riche en produits non volatils de la fermentation, et par suite une source intéressante de découvertes, et si, d'après M. Pasteur, pour un litre d'alcool, il se forme plus de 50 grammes de glycérine dans la fermentation, on pourrait peut-être extraire avec avantage de la glycérine de ces résidus.

Les recherches récentes sur les causes de la fermentation et de la putréfaction tournent, en résumé, dans le cercle des idées de Turpin, Cagniard-Latour, Mitscherlich et d'autres ; idées qui, il y a trente ans, régnaient dans l'esprit de beaucoup de physiologistes et ont été, il y a dix ans, renouvelées par M. Pasteur.

Turpin signale de la manière suivante les résultats de ses observations microscopiques sur la fermentation de la bière et de la formation du vinaigre : « La fermentation est un phénomène complexe dû à l'eau et à des corps vivants qui se nourrissent et se développent en s'assimilant une partie du sucre et en en séparant de l'alcool ou de l'acide acétique ; c'est un acte purement physiologique, qui commence cesse avec l'existence des infusoires ou des animalcules, ıt la vie ne cesse que lorsque la matière sucrée qui leur

sert d'aliment est complétement dépensée » (voir *Ann. Chem. und Pharm.*, t. XXIX, p. 100; 1839).

Personne ne trouvera une différence entre l'opinion de Turpin et celle de M. Pasteur.

M. Pasteur ayant dirigé de nouveau les recherches des microscopistes s'occupant de fermentations et de putréfactions vers ce vieux sentier sans but, on est arrivé à ne plus apercevoir du tout les faits qui sont communs à tous ces phénomènes et à ne plus y faire attention; les travaux se sont égarés dans la recherche d'une foule de détails; on est arrivé à rechercher dans chacun de ces phénomènes innombrables, une cause particulière, et, pour la plupart d'entre eux, on a en effet trouvé une espèce de champignon ou même un animalcule, de même que, pour un certain nombre de maladies, comme le choléra, etc. Nous avons heureusement atteint un point d'arrêt, et nous ne pouvons pas concevoir comment le monde organique peut encore exister en face d'ennemis pareils. Si nous interrogeons les microscopistes pour leur demander ce qu'est le ferment de l'acide lactique, de l'acide butyrique, etc., ils nous répondent : « C'est une espèce particulière de champignon! »

Personne ne niera l'utilité des observations microscopiques, mais on devrait enfin comprendre qu'on ne peut apercevoir les causes, pas même avec les microscopes; des observations de ce genre sont très-propres à définir certaines choses qui participent à un phénomène et à diriger les recherches vers un côté qui les intéresse particulièrement; mais si l'on croit qu'on a tout dit en signalant une condition qui n'était pas connue, on se trompe ou l'on ne fait que méconnaître la valeur des phénomènes physiologiques.

Tous les ferments de putréfaction engendrent, lorsqu'ils sont abandonnés à eux-mêmes, de l'acide butyrique, aux dépens de leurs propres éléments, et déterminent chez d'autres substances, aptes à une réaction semblable, la fermentation butyrique, tout comme la levûre, abandonnée à elle-même,

produit de l'alcool, et, mise en contact avec le sucre, donne naissance à la fermentation alcoolique ; et si la levûre, dans certains cas, provoque la fermentation lactique au lieu de la fermentation alcoolique, on peut conclure, avec beaucoup de probabilité, qu'il se forme dans sa substance même de l'acide lactique et non point de l'alcool. La salicine, qui est un glucoside, se scinde : avec l'émulsine en saligénine et sucre; avec la levûre, en présence du carbonate de chaux, en saligénine et en acide lactique. Ce sont là des indications, je le pense, qui nous permettent d'espérer que nous connaîtrons un jour un peu mieux la cause de ces décompositions, en instituant des expériences bien raisonnées.

La production de l'acide succinique et de la glycérine indiquent sans doute une fermentation qui a lieu en même temps que la fermentation alcoolique; elle est évidemment analogue au phénomène de fermentation dans lequel le sucre donne naissance à de l'acide lactique et celui-ci à de la mannite, et dans certaines circonstances à de l'acide butyrique. La constatation d'une petite quantité d'hydrogène parmi l'acide carbonique qui se dégage, pourrait conduire à une explication plus précise. La mannite et la glycérine ne diffèrent que par la proportion d'hydrogène qu'elles renferment.

J'ai envisagé les phénomènes de la fermentation et de la putréfaction d'un tout autre point de vue, et leur explication m'a paru devoir conduire à une connaissance plus exacte des phénomènes se passant dans les organismes animal et végétal; j'ai dit (*Ann. Chem. und Pharm.*, t. LXII, p. 263) : « Qui pourrait méconnaître aujourd'hui la signification de ces faits pour comprendre et expliquer beaucoup d'actes vitaux? En effet, un changement de place ou de situation des particules élémentaires des substances animales exerce à l'extérieur du corps une action déterminée sur grand nombre de matières organiques mises en contact avec

elles; ces matières peuvent être décomposées, et leurs éléments peuvent fournir de nouvelles combinaisons; il faut noter que toutes les substances faisant partie des aliments de l'homme et des animaux appartiennent à la classe des substances fermentescibles. Qui pourrait douter que cette circonstance ne joue un des principaux rôles dans le phénomène de la vie, qu'elle ne prenne une large part aux modifications qu'éprouvent les aliments devenant graisse, sang ou parties constituantes des organes? Dans toutes les régions du corps animal vivant, il y a, à tout moment, quelque modification; des parties vivantes s'éliminent; leurs éléments, à savoir : la fibrine, l'albumine, la gélatine ou toute autre combinaison, unissent leurs principes pour former de nouveaux produits. Toute modification dans la composition du sang ou dans celle des matières nutritives se manifeste par quelque effet variable en énergie et en direction. Le changement que subissent les combinaisons est, par suite, lui-même une cause essentielle des changements qu'éprouvent les aliments et une condition de la nutrition. Nous n'ignorons pas que toute cause de maladie détermine un phénomène de décomposition de l'organe, de la glande malades, ou d'une partie constitutive de ceux-ci, que de plus l'action de cet organe sur le sang ou sur la matière sécrétée se modifie, que l'effet d'un grand nombre de médicaments repose sur la part qu'ils ont aux phénomènes vitaux, et qu'ils agissent surtout en modifiant la direction et l'énergie de la force résidant dans l'organe, soit en l'activant, soit en la ralentissant, soit en l'arrêtant et en exerçant par là une influence sur la qualité du sang ou sur celle des aliments! »

REVUE

DES

TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

PAR M. BERTIN,
Maître de conférences à l'École Normale.

I. — CHALEUR.

1. Recherches calorimétriques; par M. R. Bunsen [1].

Ceci est un œuvre de maître, qui mérite toute l'attention des physiciens.

M. Bunsen reproche aux méthodes calorimétriques ordinaires d'exiger de trop grandes quantités de matière [2], ce qui exclut de ces recherches les substances rares; et voilà pourquoi nous ne connaissons pas encore la chaleur spécifique de tous les corps simples, bien que cette détermination soit d'une importance capitale pour établir le poids atomique. L'instrument qu'il propose est destiné à parer à cet inconvénient. C'est un calorimètre de glace dans lequel le poids de la glace fondue se mesure par la diminution de volume que la fusion lui fait éprouver.

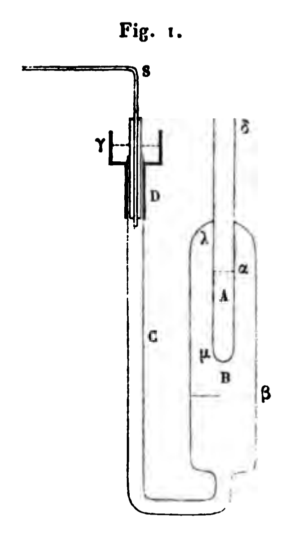
1. *Description du calorimètre à glace.* — L'instrument est représenté dans la *fig.* 1; il est tout en verre et se construit à la lampe d'émailleur. Le tube A est un tube à réaction qui contient de l'eau bouillie jusqu'en α; le réservoir B qui lui est soudé contient de λ en β de l'eau bouillie que l'on a fait geler; enfin le bas du réservoir B, le tube recourbé C et la douille en fer D mastiquée à son extrémité contiennent du mercure bouilli jusqu'en γ. On fixe la douille solidement dans un étau, et l'on introduit dans le tube C le bouchon mastiqué au tube gra-

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXLI, p. 1-
t. XL, p. 25-61.

(2) Je dois faire remarquer, cependant
M. Regnault échappe à ce reproche.

remplit de mercure, dont le niveau peut être amené à la division que l'on veut, en enfonçant plus ou moins le bouchon. Ce niveau baisse ensuite chaque fois que l'on fond de la glace en B, et la marche du mercure peut servir à calculer le poids de la glace fondue. Mais avant de faire une expérience, il faut préalablement remplir l'appareil, puis faire geler l'eau dans le réservoir B.

Fig. 1.



2. *Remplissage du calorimètre.* — L'exactitude des observations dépend avant tout du soin que l'on apporte à expulser d'une manière absolue l'air contenu dans l'eau et le mercure. Voici comment il faut s'y prendre.

L'appareil rempli à moitié d'eau bouillie est renversé, l'ouverture du tube C non munie de sa douille, plongeant dans de l'eau

Si. alors, on fait bouillir l'eau

tiers de son volume et

t de lui-même d'eau

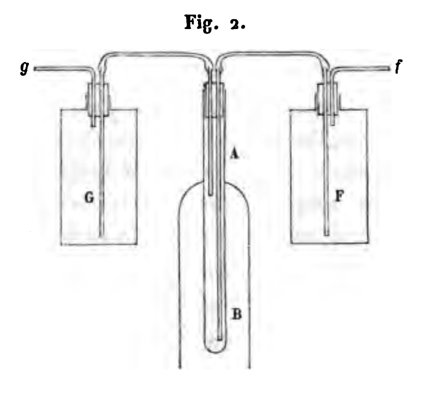
lace, on y verse

eau soit le

matique et d'un courant d'air sec. C'est alors qu'on mastique la douille D et qu'on achève de remplir le tube C de mercure bouilli, à l'aide d'un tube capillaire, pour éviter le dépôt de bulles d'air contre les parois du tube.

3. *Formation du manchon de glace.* — La *fig.* 2 montre le procédé à l'aide duquel on peut produire facilement la congélation de l'eau renfermée dans le réservoir B. Le tube A est mis en communication avec deux réservoirs, F et G, refroidis à — 20 degrés dans un mélange de glace pilée et de sel. Le premier, F, est un flacon renfermant de l'acool; le deuxième, G, est un vase en ferblanc vide. En aspirant par le tube *g*, on fait entrer l'alcool refroidi dans le vase A ; en aspirant par *f*, on le ramène dans le flacon. Ces aspirations successives renouvellent l'alcool refroidi dans le tube A, et ce tube finit par s'entourer d'un manchon de glace formée par la congélation de l'eau du réservoir B.

Fig. 2.



« Cette congélation présente des particularités qui ne sont pas sans intérêt. L'eau, complétement privée d'air, se refroidit bien au-dessous de zéro sans se solidifier, tandis que la surface extérieure se recouvre d'une couche de givre : d'assez forts ébranlements ne parviennent pas à mettre un terme à cette surfusion. Quand enfin la température s'est considérablement abaissée, la congélation s'opère subitement et se propage en quelques secondes de λ à μ. Tout cet espace se remplit d'une infinité de lamelles et d'aiguilles d'une glace laiteuse, opaque, tandis que l'eau comprise entre μ et β, qui est le niveau de mercure, reste li-

quide. Ce n'est qu'à partir de ce moment, et en continuant le refroidissement, que la formation du cylindre de glace commence; on le laisse croître jusqu'à ce qu'il ait acquis une épaisseur de 6 à 10 millimètres. L'enveloppe de glace, dans sa partie inférieure à μ, est très-régulière et parfaitement transparente; entre μ et λ, elle est trouble et présente une texture semblable à des fibres grossières enchevêtrées; quand l'appareil, une fois mis en jeu, a séjourné plusieurs jours dans de la neige à zéro, cette texture fibreuse disparaît, la glace, entre μ et λ, se trouve composée de grains sphériques unis et transparents. »

4. *Préparation de l'expérience.* — Lorsque le cylindre de glace est formé, on transporte tout l'appareil dans un vase en terre rempli de neige fondante et percé à sa partie inférieure d'une ouverture pour laisser écouler l'eau, puis, après avoir fixé la douille en fer dans son étau, on introduit le tube gradué S, et l'on observe l'appareil. On ne tarde pas à voir le mercure s'avancer dans ce tube et bientôt déverser à son extrémité, ce qui indique la formation d'une nouvelle quantité de glace. Il n'est pas étonnant, en effet, que le cylindre primitif de glace, qui était d'abord au-dessous de zéro, ne fasse geler une partie de l'eau qui l'entoure, en s'échauffant jusqu'à zéro. Lorsque la neige est impure, son point de fusion est inférieur à zéro, et la formation de la glace continue indéfiniment; mais en ayant soin de n'employer que de la neige pure, la congélation finit par s'arrêter ou au moins par devenir insensible. En ce moment, le niveau du mercure doit être stationnaire dans le tube gradué; on l'amène à peu près à la division convenable en enfonçant plus ou moins le bouchon du tube S dans le tube C, et l'on achève en plongeant dans le tube A une petite masse de laiton suspendue à un fil et échauffée à la main ou sous la langue. Un petit poids de laiton de $0^{gr},4$ chauffé à 37 degrés n'échaufferait les 20 grammes d'eau du tube A que de $0^{\circ},07$, et cependant il produirait un déplacement de 20 divisions dans le tube gradué.

La quantité de glace fondue dans chaque expérience ne dépasse pas $0^{gr},35$ qui correspondent à 400 divisions; et comme le cylindre de glace pèse 40 à 50 grammes, il s'ensuit qu'on peut faire avec le même cylindre de glace plus de 100 déterminations calorimétriques et que l'appareil, une fois monté, peut servir pendant

des semaines, pourvu que, matin et soir, on entretienne l'enveloppe de neige dans son état primitif et normal.

5. *Détermination des chaleurs spécifiques.* — En général, les corps étudiés par M. Bunsen étaient altérables au contact de l'air ou de l'eau; il était donc obligé de les renfermer dans une ampoule en verre. Souvent cette ampoule était trop légère et ne s'enfonçait pas dans l'eau; il fallait l'entourer d'une spirale de platine pour l'empêcher de surnager. C'était donc un système triple, formé par le corps, l'ampoule et la spirale, qu'il s'agissait d'échauffer d'abord, puis ensuite de plonger dans l'eau du tube A (*fig.* 1).

L'échauffement se produisait dans une étuve formée par un tube à réaction, fermé par un bouchon, et placé dans l'axe d'un manchon dans lequel circulait de la vapeur d'eau. Au bout d'une heure de chauffe, on enlève le manchon avec l'étuve, à l'aide d'un anneau en liége, on le porte vers le calorimètre, on débouche rapidement l'étuve et le tube A, on fait tomber le corps de l'étuve dans l'eau, et l'on rebouche le tube A. La chute ne dure qu'une fraction de seconde, de façon que l'on doit prendre pour température initale celle qu'avait le corps dans l'étuve, et M. Bunsen admet qu'elle est la même que celle de la vapeur d'eau. Qu'il me permette, cependant, de lui faire remarquer qu'elle pourrait bien être un peu inférieure, ainsi que M. Regnault l'a toujours observé dans ses expériences.

Au fond du tube A se trouve un tampon de ouate entouré d'un fil de platine qui l'empêche de s'élever; il sert à amortir la chute et à faciliter l'extraction du corps.

Commençons par faire une première détermination avec du platine seul; nous aurons dans le tube S un déplacement du mercure de n'' divisions, et si le poids du métal est p'' et sa température T, nous aurons, pour le déplacement Q'' correspondant à 1 gramme de platine qui se refroidit de 1 degré,

$$Q'' = \frac{p''T}{n''} = 0,4692.$$

Répétons l'expérience avec du verre seul de poids p', faisons marcher le mercure de n' divisions, et nous aurons Q' pour le déplacement correspondant à 1 gramme de verre qui se refroidit de

1 degré

$$Q' = \frac{pp'}{n'} = 2,745.$$

Enfin opérons avec une ampoule pleine d'eau et entourée de platine : soient p'' et p' les poids du platine et du verre, p le poids de l'eau et c sa chaleur spécifique moyenne de zéro à T; désignons par Q la marche du mercure pour une calorie dégagée dans le vase A, c'est-à-dire par 1 gramme d'eau qui se refroidit de 1 degré à zéro. Si nous avons observé un déplacement de n divisions, ce nombre n se décomposera en trois parties : $QpcT$ pour l'eau, $Q'p'T$ pour le verre et $Q''p''T$ pour le platine. Nous écrirons donc

$$n = (Qpc + Q'p' + Q''p'')T,$$

d'où

$$Q = \frac{\frac{n}{T} - (Q'p' + Q''p'')}{pc}.$$

En supposant dans cette équation $c = 1$, M. Bunsen a trouvé

$$Q = 14,657.$$

Il y a ici une petite erreur; car la température T étant voisine de 100 degrés (99°,47), c est la chaleur spécifique moyenne de l'eau entre zéro et 100 degrés; il n'est donc pas égal à 1, mais à 1°,005, d'après les expériences de M. Regnault. Il faudrait donc remplacer Q par

$$Q_1 = \frac{Q}{1,005} = 14,584.$$

Les constantes Q, Q' et Q'' étant déterminées, on procédera à la détermination de la chaleur spécifique c d'une substance dont le poids est p, et on la calculera par la formule ci-dessus qui donne

$$c = \frac{\frac{n}{T} - (Q'p' + Q''p'')}{pQ}.$$

« L'avantage capital que présente l'appareil que nous venons de décrire, abstraction faite de la grande sensibilité qu'il possède comparativement à tous les autres instruments calorimétriques, consiste en ce que toute la chaleur que le corps échauffé abandonne est employée sans aucune perte à faire fondre la glace. La substance introduite dans l'eau à zéro a une masse si petite, comparée à celle de cette eau elle-même, que la température ne peut jamais s'élever à 4 degrés. Comme cette température est celle du maximum de densité, il s'ensuit que la petite quantité d'eau réchauffée qui se trouve au fond du tube A ne peut jamais s'élever et se trouve préservée de toute perte de chaleur par la colonne d'eau à zéro qui repose sur elle et dont la conductibilité pour la chaleur est insignifiante. On reconnaît très-bien ce fait à la forme du cylindre de glace, quand ce dernier a servi à 30 ou 40 expériences. On aperçoit alors dans la glace, tout autour de la convexité du tube A, un espace creux qui s'est rempli d'eau par la fusion et qui a la forme d'un flacon à digestion, tandis qu'au-dessus le cylindre de glace est parfaitement intact. »

Il est incontestable que dans cet appareil les perturbations provenant d'influences étrangères doivent être faibles, mais elles ne sont pas absolument nulles. Le niveau du mercure dans le tube gradué devrait être stationnaire quand l'instrument ne fonctionne pas; il ne l'est pas tout à fait et se déplace de 2 à 3 divisions par heure. Voici comment on élimine la petite erreur qui en résulte. Dès qu'on aperçoit que l'instrument est suffisamment stationnaire pour expérimenter, on note le niveau du mercure de demi-heure en demi-heure, et on détermine ainsi les déplacements α et β par minute, avant l'expérience et une heure après. La moyenne du déplacement, qui n'est pas dû à l'expérience, s'élève, pour une minute, à $\frac{1}{2}(\alpha + \beta)$, et, pour toute la durée θ de l'expérience, à $\frac{1}{2}(\alpha + \beta)\theta$. Cette valeur doit être ajoutée comme correction à l'amplitude totale du déplacement du mercure avec un signe convenable : avec le signe — quand le déplacement, indépendant de l'expérience, s'exerce dans le sens de la fusion de la glace; avec le signe + dans le cas contraire.

6. *Expérience de comparaison*. — Pour s'assurer de l'exactitude de sa méthode, M. Bunsen a déterminé des chaleurs spécifiques déjà connues et les a comparées avec celles qui ont été

trouvées par la méthode des mélanges; elles sont comprises dans le tableau suivant :

Substances.	Chaleurs spécifiques d'après Bunsen.	d'après Regnault.	Différence.
	o	o	o
Argent...........	0,0559	0,0570	— 0,0011
Zinc.............	0,0935	0,0956	— 0,0021
Antimoine........	0,0495	0,0508	— 0,0014
Cadmium..........	0,0548	0,0567	— 0,0019
Soufre...........	0,1712	0,1764	— 0,0052

On voit que les résultats obtenus par le calorimètre à glace s'écartent très-peu de ceux que M. Regnault a trouvés par la méthode des mélanges, mais qu'ils sont constamment un peu plus faibles. La différence tient à plusieurs causes. D'abord nous avons signalé deux erreurs, l'une sur Q, l'autre sur T, qui toutes deux agissent dans le même sens, et tendent à rendre les chaleurs spécifiques trop petites. Ensuite il faut remarquer que la chaleur spécifique mesurée par M. Bunsen est prise entre zéro et T°, tandis que celles qui ont été déterminées par M. Regnault sont prises entre T° et la température finale de son calorimètre, soit à peu près 16 degrés. Les nombres cités par les deux expérimentateurs se rapportent donc à la chaleur spécifique des mêmes corps prise

à $0° + 50° = 50°$ par M. Bunsen,
à $16° + 42° = 58°$ par M. Regnault;

et comme les chaleurs spécifiques vont en croissant avec la température, celles de M. Bunsen doivent être nécessairement un peu plus faibles que celles de M. Regnault, même en éliminant toutes les causes d'erreur.

7. *Résultats nouveaux.* — Nous donnons ici le tableau des expériences que M. Bunsen a faites sur des corps qui n'avaient pas encore été étudiés jusqu'ici.

TABLEAU DES EXPÉRIENCES ET DE LEURS RÉSULTATS.

Constantes : $Q = 14,657$; $Q' = 2,745$; $Q'' = 0,4692$.

SUBSTANCES.		RUTHÉNIUM.	CALCIUM.	CALCIUM.	ÉTAIN allotropique.	ÉTAIN fondu.	INDIUM.	INDIUM.
Poids de la substance	p	1,7927	0,2823	0,2823	2,2394	3,0017	1,1514	1,1514
Poids de l'ampoule	p'	0,3287	0,6683	0,6683	0,3953	"	"	"
Poids de la charge en platine	p''	0,4239	0,4239	0,4239	"	"	"	"
Température initiale	T	99°,60	99°,78	99°,78	99°,786	99°,606	99°,82	99°,82
Durée de l'expérience	θ	106'	65'	76'	66'	65'	46'	47'
Marche du mercure par minute : avant l'expérience	α	−0,160	−0,090	−0,052	−0,120	0,090	−0,130	−0,063
Marche du mercure par minute : après l'expérience	β	−0,110	−0,130	−0,076	−0,16	0,13	−0,020	−0,037
Marche du mercure pendant l'expér.	n	276,8	280,2	277,3	296,0	252,1	100,2	97,5
Chaleur spécifique	c	0,0611	0,1722	0,1686	0,0545	0,0559	0,0574	0,0565
Poids atomique	a	52,0	20,0	20,0	58,8	58,8	37,8	37,8
Chaleur atomique	ac	3,18	3,44	3,37	3,21	3,39	2,17	2,13

8. *Remarques intéressant la chimie.* — M. Bunsen accompagne ce tableau des observations suivantes :

« J'ai quelques remarques à faire sur les matières qui ont servi dans ces expériences et sur les résultats qui ont été obtenus.

» Le ruthénium avait été extrait des résidus de fer entièrement dépourvus d'osmium, provenant de la monnaie de Saint-Pétersbourg. On a utilisé, dans ce but, la poudre grise qui résulte du traitement de ces résidus par le chlorure de baryum et un courant de chlore; fondue avec de la potasse hydratée, cette poudre produit une quantité considérable de ruthénate de potasse. L'oxyde qu'on obtient, en soumettant ce sel à une précipitation fractionnée par l'acide carbonique, a été converti en chlorure par l'acide chlorhydrique; la dissolution aqueuse de ce chlorure, exposée à un courant de gaz hydrogène, a fourni un précipité métallique en lames brillantes que l'on a eu soin de porter à l'incandescence dans un courant d'hydrogène, de manière à faire disparaître les dernières traces d'oxyde. L'analyse a prouvé que le métal ainsi préparé ne renfermait aucun des autres métaux du groupe du platine. La chaleur spécifique qui a été trouvée pour ce métal s'accorde, comme on devait s'y attendre, avec le poids atomique admis jusqu'ici.

» Le calcium a été obtenu par l'électrolyse de chlorure de calcium fondu. Il se présente sous la forme de petites boules à éclat métallique, d'un jaune d'or pâle, et qui deviennent rapidement grises à l'air. Avant de les enfermer dans l'ampoule, on leur rendait le brillant, en les frottant dans une atmosphère d'acide carbonique. D'après les essais analytiques, elles sont presque parfaitement pures. En se fondant sur le volume atomique qui a été trouvé, il faut admettre que le poids atomique adopté jusqu'à présent, Ca = 20, est exact, et qu'il ne doit pas être réduit de moitié, comme on a été conduit à le faire pour les autres métaux alcalins.

» Nous avons désigné ici par *étain allotropique* la singulière modification de ce métal, qui se produit quand on expose le métal ordinaire à une température très-basse et prolongée. Le morceau qui a été soumis à l'expérience provient de la grande masse de métal sur laquelle M. Fritsche a observé le premier cette remarquable allotropie dont il a donné la description. Cette masse,

modifiée par le froid intense et continu d'un hiver exceptionnellement long, se composait d'un amas de petites tiges anguleuses accolées sans grande cohésion dans une même direction et se brisant sous une faible pression. Cet étain, d'après mes observations, jouit d'une grande pureté; il ne renferme aucune trace d'antimoine ni d'arsenic, et se dissout complétement dans le trisulfure de potassium, sans laisser un résidu de sulfure basique. Les petites tiges qui le composent ne sont pas cassantes, mais ductiles comme l'étain ordinaire. L'étain non allotropique, que j'ai examiné, a été obtenu en fondant l'allotropique. Les deux modifications ont conduit, à peu de chose près, à la même chaleur spécifique.

» L'indium employé était entièrement dépourvu d'étain, de cadmium et de fer. Après l'oxydation par l'acide nitrique et l'évaporation avec de l'acide sulfurique, le résidu repris par l'alcool ne laissait aucune trace de sulfate de plomb. $1^{gr},0592$ de métal, dissous sans perte dans l'acide nitrique, ont laissé, après l'évaporation et la calcination, $1^{gr},2825$ d'oxyde d'indium. Si, selon l'opinion genérale, on considère ce dernier comme étant composé du même nombre d'atomes d'oxygène et d'indium, on obtient par le calcul de cette expérience la valeur

$$\mathrm{In} = 37,92$$

pour le poids de l'atome de l'indium, qui s'accorde assez exactement avec celui que Winkler a trouvé;

$$\mathrm{In} = 37,81.$$

Ce poids atomique, multiplié par la chaleur spécifique trouvée, donne toutefois pour la chaleur atomique de l'indium une valeur,

$$\mathrm{C} \times \mathrm{In} = 2,13,$$

qui ne se trouve pas d'accord avec celle des autres éléments.

» L'hypothèse généralement admise, que l'oxyde d'indium est composé selon la formule InO, ne paraît donc pas pouvoir être conservée. Si l'on suppose le poids atomique une fois et demie plus grand,

$$\mathrm{In} = 56,7,$$

la chaleur atomique devient

$$C \times In = 3,23,$$

c'est-à-dire presque semblable à celle des autres éléments. Le poids atomique 56,7 fait disparaître l'anomalie que présentait l'oxyde d'indium, considéré comme saturant 1 atome d'acide et se rapprochant, par toutes ses propriétés, des oxydes à 3 atomes d'acide qui ne sont pas susceptibles de former des aluns. Il faut donc substituer aux formules de la colonne I du tableau suivant celles de la colonne II.

	I.	II.
Oxydule d'indium noir........	In^2O.	InO.
Oxyde d'indium jaune.........	InO.	In^2O^3.
Oxydule-oxyde d'indium vert...	$5InO, In^2O$.	$2InO, In^2O^3$.
Oxydule-oxyde d'indium gris...	$4InO, In^2O$.	$3InO, 2In^2O^3$.
Hydrate d'oxyde d'indium.. ..	InO, H^2O.	$In^2O^3, 3H^2O$.
Sulfate d'oxyde d'indium......	$InO, SO^3, 3H^2O$.	$In^2O^3, 3SO^3, 9H^2O$.
Perchlorure d'indium.........	$InCl^2$.	In^2Cl^6.
Chlorure ammoniaco-indique..	$2Az^2H^8Cl^2, 3InCl^2, 2H^2O$.	$2Az^2H^8Cl^2, In^2Cl^6, 2H^2O$.

» Le chlorure ammoniaco-indique, préparé par R.-G. Mayer et cité dans le tableau, a la même composition que le chlorure ammoniaco-rhodique qui contient aussi 2 atomes d'eau. Je n'ai pas pu encore constater si le poids atomique modifié trouve une confirmation dans l'isomorphie de ces sels, mais j'y reviendrai dans un travail sur le rhodium. »

2. Détermination de la densité de la glace; par M. R. Bunsen [1].

Nous possédons un grand nombre d'observations sur la pesanteur spécifique de la glace; mais on jugera du peu d'accord qu'elles présentent par le tableau suivant :

Thomson a trouvé....	0,920
Heinrich...........	0,905
Osan.......	0,927
Royer et Dumas.....	0,950
Brunner...........	0,918

---

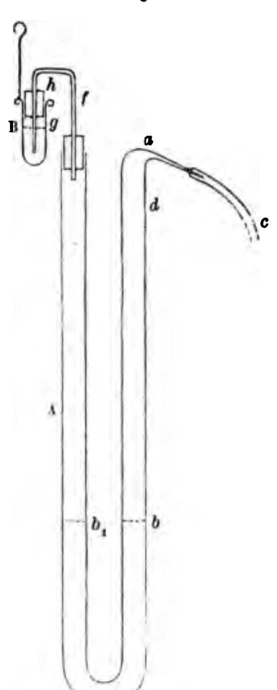
[1] Extrait du Mémoire précédent (*Archives de Genève*, t. XL, p. 28-31).

Plücker et Geissler...	0,920
Kopp.............	0,908
Dufour...........	0,922 (maximum)
Dufour............	0,914 (minimum)

Comme M. Bunsen avait besoin, pour calculer la constante de son calorimètre, de connaître exactement la densité de la glace, il a voulu la déterminer avec une plus grande exactitude qu'il n'a été possible de le faire jusqu'à présent. Il a employé, dans ce but, le procédé suivant qui écarte complétement les sources d'erreur des déterminations antérieures.

« La *fig.* 3 représente un tube en U en verre dur et à parois

Fig. 3.



épaisses, qui en *a* est étiré en pointe, tout en conservant encore une épaisseur suffisante. On remplit ce tube, jusqu'au niveau $b_1 b$,

avec du mercure que l'on fait bouillir comme pour un baromètre; puis, après avoir adapté un petit tube de caoutchouc à la pointe effilée *a*, on introduit dans la branche *ab*, au-dessus de *b*, une petite quantité d'eau distillée privée d'air, ce qui se fait facilement en échauffant l'air de cette branche et en la laissant ensuite se refroidir pendant que le tube de caoutchouc plonge dans l'eau. En faisant ensuite bouillir pendant une demi-heure l'eau introduite, tandis que l'extrémité *c* du tube de caoutchouc plonge dans l'eau qu'on entretient en ébullition, on réussit, dès qu'on interrompt l'ébullition au point *b*, à remplir entièrement la branche *ab* avec de l'eau parfaitement privée d'air. On bouche alors sous l'eau le tube de caoutchouc avec un petit bouchon de verre, et l'on ferme à la lampe en *a* la partie étirée du tube de verre; ce qui se fait facilement sans chalumeau, à l'aide d'une flamme de gaz non lumineuse, si l'on a soin d'échauffer le tube jusqu'à ce qu'il ne renferme plus que de la vapeur à sa partie supérieure. Si l'on a pesé l'appareil avant l'introduction de l'eau, et qu'on le pèse de nouveau après, avec la pointe qui en a été détachée et qu'il convient, pour cela, de bien sécher, on obtient le poids de l'eau enfermée dans l'appareil. On remplit ensuite complétement la branche ouverte avec du mercure bouilli, et cela au moyen d'un long fil de verre creux et capillaire, pour éviter que des bulles d'air adhèrent au tube. Quand on expose l'appareil à l'air libre au-dessous de zéro, il se forme dans le tube de verre un tube de glace correspondant, qui se ferme par places et qui contient encore de l'eau enveloppée par de la glace. Pendant la congélation des dernières parties d'eau, la glace déjà formée est exposée à une pression très-élevée, qui peut notablement modifier la pesanteur spécifique de la glace, et qui peut même faire sauter le tube de verre, bien que ce dernier supporte une pression de 80 atmosphères. Pour éviter cet inconvénient et obtenir que la congélation s'effectue tout le temps à la même pression, il suffit simplement de plonger tout l'appareil dans de la sciure de bois fine, et de n'exposer que la partie supérieure *a* à l'air au-dessous de zéro; toutefois, pour éviter la congélation trop rapide résultant d'une surfusion, il faut préalablement, par un fort refroidissement, produire en *a* une masse de glace qu'on laisse ensuite peu à peu, par la fusion, se réduire à un petit grain. La congélation

se propage alors très-régulièrement de *a* vers *b*, et peut être réglée très-facilement, en sortant, au fur et à mesure, de la sciure de bois, la branche qui contient l'eau. Le cylindre de glace présente, à sa partie inférieure, une concavité demi-sphérique très-régulière, qui progresse sans altération jusqu'à ce que les bords viennent toucher le mercure en *b*, et que les dernières parcelles d'eau soient congelées. Après que la congélation est terminée, on laisse l'appareil pendant quelque temps exposé à une température inférieure à zéro, pour que les dernières traces d'eau qui peuvent encore se trouver en *b*, entre le mercure et la paroi du verre, se gèlent. Le cylindre de glace qu'on obtient de la sorte est entièrement dépourvu de bulles d'air et peut se comparer, pour la limpidité et la transparence, au verre de cristal le plus pur. On adapte ensuite l'appareil B, au moyen d'un bon bouchon, à la branche ouverte de l'appareil A, de manière qu'il ne subsiste pas trace d'air entre le bouchon et le mercure, opération qui oblige le mercure déplacé à se réfugier par le tube capillaire *f* dans le réservoir de mercure *g*. Ce tube capillaire est mastiqué avec de la cire à cacheter très-fine dans le bouchon bien ajusté et dépourvu de pores. Il est inutile de mastiquer ce bouchon avec de la cire à cacheter au tube plus large dans lequel il entre, parce que, d'après les expériences directes que j'ai faites pour m'en assurer, on n'a à craindre ni son déplacement, ni des effets d'élasticité. Ainsi disposé, l'appareil est placé dans une chambre dont la température est aussi constante que possible, et entouré de tous côtés, jusqu'au-dessus du bouchon, d'une couche épaisse de neige, préalablement exposée à une température supérieure à zéro, de façon à être rendue plastique, sans toutefois être pénétrée d'eau. Quand, après six ou douze heures, tout l'instrument a acquis la température de zéro, on sépare le réservoir de mercure du bouchon *h*, on le pèse, et, après avoir soigneusement enlevé les gouttelettes de mercure qui pouvaient adhérer au tube capillaire, on le remet à sa place. Après cela, on retire l'appareil de son enveloppe de neige, on fait fondre la glace en l'exposant au rayonnement d'une flamme de gaz non lumineuse placée tout auprès, puis on le remet dans la neige, pour lui faire reprendre la température de zéro. On enlève de nouveau le réservoir de mercure et on le pèse. La différence entre les deux pesées donne

le poids d'une certaine quantité de mercure qui a passé du réservoir dans le tube capillaire. Le volume de cette masse de mercure, réduit à zéro, représente la diminution de volume que le cylindre de glace à zéro a éprouvée par sa fusion partielle en eau à zéro. »

Si P est le poids de la glace et d sa densité, son volume sera $\frac{P}{d}$; l'eau qui en provient a pour volume $\frac{P}{e}$, en appelant e la densité de l'eau à zéro; si M représente le poids du mercure à zéro qui a été déplacé et D sa densité, son volume sera $\frac{M}{D}$, et l'on aura l'équation

$$\frac{M}{D} = \frac{P}{d} - \frac{P}{e},$$

d'où

$$d = \frac{P}{\frac{P}{e} + \frac{M}{D}}.$$

Les valeurs de e et de D sont connues : $e = 0,99988$, $D = 13,596$.

Trois expériences ont paru suffisantes à cause de l'extrême exactitude de la méthode; elles ont donné les résultats suivants :

Températures de la congélation de l'eau.	Poids réduits au vide.	Densité de la glace.
	P = 14^{gr},1580	
Entre —3° et —5°...	M = 17,4400	0,91682
Entre —1° et —3°...	M = 17,4624	0,91673
Entre 0° et —2°...	M = 17,4757	0,91667
	Moyenne...	0,91674

C'est ce dernier nombre que M. Bunsen a adopté pour la densité de la glace.

3. Détermination de la chaleur latente de la glace; par M. R. Bunsen (1).

Voici encore un coefficient sur lequel les physiciens n'ont pas été d'accord :

Black a trouvé........	80
Wilke...............	72
Laplace et Lavoisier....	75
Regnault............	79,24 (1re méthode)
Regnault............	79,06 (2e méthode)
La Provostaye et Desains.	79,25
Person.............	80
Hess...............	80,3

Comme ce coefficient entre dans le calcul de la constante de son calorimètre, M. Bunsen a pu le déterminer directement à l'aide de l'appareil lui-même. Rappelons qu'une calorie absorbée par l'eau du vase A (*fig.* 1) se manifeste dans le tube S par un déplacement du mercure égal à Q divisions, et que ce nombre nous est connu (page 55) :

$$Q = 14,657.$$

Nous pouvons aussi jauger exactement le tube gradué et déterminer le volume v d'une division :

$$v = 0,00007733 \text{ centimètres cubes.}$$

Lorsque l'eau du récipient A absorbe une calorie, il se fond, dans le réservoir B, un poids de glace égal à $\frac{1}{l}$, en désignant par l la chaleur latente de la glace. Ce poids avait un volume égal à $\frac{1}{ld}$, d étant la densité de la glace; quand il est fondu, il n'a plus qu'un volume égal à $\frac{1}{le}$, e désignant la densité de l'eau à zéro. La diminution de volume produite par l'absorption d'une calorie est

(1) Extrait du Mémoire précédent.

donc $\frac{1}{ld} - \frac{1}{le}$, et elle se traduit par un déplacement de Q divisions, occupant un volume égal à Qv; on a donc

$$Qv = \frac{1}{l}\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{e}\right);$$

d'où

$$l = \frac{1}{Qv}\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{e}\right).$$

En remplaçant, dans le second membre, les lettres par leurs valeurs, qui sont toutes connues, on trouve pour la chaleur latente de la glace

$$l = 80,03.$$

Ce nombre est un peu supérieur à 79,25 que nous adoptons généralement. La correction de l'erreur que j'ai signalée sur Q ne le diminuerait pas; au contraire, elle le porterait à 80,4. Le nombre 80, déjà proposé par Person, et qui nous ramène aux premières expériences de Black, vient d'être retrouvé par une méthode d'une exactitude extrême; il faut donc le regarder dorénavant comme la mesure de la chaleur latente de la glace.

M. Bunsen affirme, en terminant son Mémoire, que la chaleur de combustion des gaz pourra être déterminée avec une exactitude beaucoup plus grande, au moyen du calorimètre à glace, qu'elle ne l'a été jusqu'ici par les procédés dont on disposait. En se rappelant que la calorie correspond à Q divisions, on trouve que 10 centimètres cubes d'hydrogène à zéro et sous la pression $0^m,76$, produisent par leur combustion avec l'oxygène un déplacement de 453 divisions dans l'appareil que nous avons décrit plus haut. Il suffit, par conséquent, de brûler dans le calorimètre des quantités de gaz très-petites, qui, par cela même, peuvent facilement s'obtenir à l'état de pureté, et de noter l'indication de la graduation qui en résulte, pour avoir immédiatement la chaleur de combustion, exprimée en unités de chaleur, sans avoir égard à toutes les corrections usitées qu'on ne pouvait éviter et qui, la plupart du temps, offraient peu de sécurité.

4. Sur les expériences de polarisation de la chaleur; par M. Tyndall [1].

Le célèbre professeur a seulement voulu nous apprendre comment il fait les expériences sur la polarisation de la chaleur dans son cours de Royal Institution. Il va sans dire qu'il s'agit ici de la chaleur obscure, car, pour la chaleur lumineuse, il n'y a pas de difficultés. Voici comment l'auteur décrit son appareil :

« Deux grands prismes de Nicol, pareils à ceux que j'employais dans mes expériences sur la polarisation de la lumière par les matières nébuleuses, ont été placés en face d'une lampe électrique, et ajustés de manière à pouvoir tourner l'un et l'autre autour de leur axe horizontal. On a fait passer à travers les deux prismes le faisceau de rayons émis par la lampe, rendus légèrement convergents au moyen d'une lentille. Entre les deux prismes se trouvait une cellule contenant une solution d'iode dans du sulfure de carbone, en quantité suffisante pour intercepter la lumière solaire la plus intense. Derrière ces mêmes prismes, on avait disposé une pile thermo-électrique, munie de deux réflecteurs coniques. La face postérieure de cette pile recevait la chaleur provenant d'une spirale de platine, traversée par un courant électrique réglé par un rhéostat.

» L'appareil était arrangé de telle manière que, lorsque les sections principales des prismes de Nicol se trouvaient placées à angle droit l'une de l'autre, l'aiguille du galvanomètre, en communication avec la pile, indiquait une déviation de 90 degrés en faveur de la source postérieure de chaleur. On a alors tourné l'un des prismes, de manière à rendre parallèles les sections principales. Aussitôt l'aiguille du galvanomètre, après être revenue à zéro, a dévié du côté opposé jusqu'à 90 degrés.

» En continuant à tourner le prisme, de manière à rendre de nouveau les sections principales perpendiculaires l'une à l'autre, le faisceau calorifique s'est trouvé de nouveau intercepté, et l'aiguille, après être descendue à zéro, est remontée à sa première

[1] *Philosophical Magazine*, t. XXXIX, p. 280-282. — *Archives de Genève*, t. XXXVIII, p. 196.

position du côté opposé. Le flux de chaleur polarisé dans cette expérience est tellement abondant qu'on réussit, en déplaçant promptement le prisme de Nicol, à faire faire plusieurs tours à l'aiguille aimantée. Ces essais ont été faits avec le galvanomètre très-sensible employé dans mes expériences sur la chaleur rayonnante. Mais l'action est assez forte pour agir sur un galvanomètre peu sensible, destiné aux expériences de cours, et pour forcer l'aiguille de six pouces de long, munie d'index de papier, à décrire un arc de près de 180 degrés. »

L'emploi du filtre d'iode et de la lumière électrique permet de démontrer de la manière la plus frappante tous les phénomènes de réflexion, de réfraction, de polarisation plane et circulaire, de double réfraction, ainsi que la formation d'images invisibles, soit par les miroirs, soit par les lentilles. L'auteur cite, en particulier, l'expérience suivante. Les prismes de Nicol se trouvant placés à angle droit l'un de l'autre, l'aiguille du galvanomètre indiquait 78 degrés en faveur de la spirale de platine chauffée, placée derrière la pile. Une plaque de mica ayant été disposée en travers du faisceau obscur, avec sa section principale inclinée de 45 degrés sur celle des prismes de Nicol, aussitôt l'aiguille, après être retombée à zéro, est remontée à 90 degrés du côté opposé.

Quant à la polarisation circulaire, les prismes de Nicol ayant été placés à angle droit l'un de l'autre, l'aiguille du galvanomètre indiquait 86 degrés en faveur de la spirale de platine. Une plaque de cristal de roche, taillée perpendiculairement à l'axe, ayant été disposée en travers du faisceau obscur, aussitôt l'aiguille est retombée à zéro, pour remonter jusqu'à 90 degrés du côté opposé.

On peut se faire une idée du pouvoir de pénétration de la chaleur employée, par le fait qu'elle a pu traverser douze pouces environ de spath d'Islande et une cellule d'un pouce et demi remplie de la solution d'iode.

5. Fusion des balles de plomb qui viennent frapper les plaques de tôle; par M. E. Hagenbach (1).

Dans des essais de tir faits à Bâle sur des plaques de tôle à la distance de cent pas, on a remarqué que les balles ramassées au pied de la cible ne pesaient plus que 13 grammes, au lieu du poids réglementaire de 40 grammes; la balle faisait sur la tôle une déformation à peine appréciable, entourée d'une quantité de gouttelettes de plomb, rayonnant dans tous les sens. Le fragment restant présentait une déformation singulière : le cône creux de la balle, avec sa pointe tournée vers la cible, était changé par le choc en un cône plein et aplati dont la base était sur la plaque.

Nous avons donc là un exemple très-net de la transformation de la force vive en travail moléculaire et en chaleur. La vitesse de la balle étant de 320 mètres et son poids de 40 grammes, le travail détruit $\frac{mv^2}{2}$ est égal à 209 kilogrammètres. Il en est résulté un anéantissement de la vitesse, puisque la balle est tombée au pied de la cible, une déformation insensible de la plaque, une déformation notable du fragment de balle et enfin une fusion partielle de celle-ci. C'est à ces deux derniers effets que le travail détruit a dû être employé.

La balle sortant du canon avait à peu près 100 degrés : pour l'échauffer jusqu'à son point de fusion, il a fallu lui donner

$$40 \times 0,031 \times (335 - 100) = 0,29 \text{ calories.}$$

Pour fondre les 27 grammes qui lui manquent après le choc, il a fallu encore

$$27 \times 5,37 = 0,15 \text{ calories.}$$

La fusion a donc absorbé en tout 0,44 calories qui ont été produites par la destruction de $0,44 \times 425 = 187$ kilogrammètres, et, comme nous en avions 209 de disponibles, nous voyons qu'il nous en reste encore 22 pour produire la faible déformation de guplaque et celle plus apparente de la balle.

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXL, p. 486-488.

6. Sur une propriété singulière du coton-poudre; par M. Bleekrode ([1]).

Si l'on imbibe le coton-poudre d'un liquide inflammable, tel que le sulfure de carbone, la benzine, l'éther, l'alcool, et qu'on l'enflamme au moyen d'une allumette ou bien d'une étincelle électrique, on voit le liquide brûler et, en même temps, le coton-poudre disparaître paisiblement et sans déflagrer, exactement comme de la neige qui fond : telle est l'expression de l'auteur. Ce résultat n'est pas dû à l'humidité, car l'expérience réussit avec des liquides complétement privés d'eau. Voici l'explication qu'en donne l'auteur, d'accord sur ce point avec M. Abel ([2]). La température produite par la combustion du liquide ne suffit pas pour décomposer totalement et énergiquement le coton-poudre; il y a seulement dégagement de produits partiels de décomposition, de vapeurs nitreuses dont on reconnaît l'odeur, et, par suite, absorption de chaleur latente; ces produits gazeux ne brûlent qu'à une certaine distance du point où ils se sont dégagés; leur combustion ne peut donc en élever la température, comme cela aurait lieu si le coton-poudre était sec. Le même effet se reproduit indéfiniment. Le coton-poudre est pour ainsi dire décomposé par une distillation lente. On peut donc préserver un flacon de coton-poudre de tout danger d'explosion en y versant du sulfure de carbone.

Un morceau de phosphore, mis au centre de la masse enflammée, peut fondre et même bouillir; mais il ne brûle pas, faute d'oxygène, tant que le coton-poudre n'a pas disparu.

7. Note sur une relation simple et pratique entre la pression de la vapeur aqueuse et la température; par M. J.-G. Duperray ([3]).

La loi naturelle qui lie la pression des vapeurs à la température est inconnue. Les formules empiriques qui représentent bien les expériences sont toutes trop compliquées pour la pratique : l'industrie réclame des formules plus simples. Une extrême simpli-

---

([1]) *Philosophical Magazine*, t. XLI, p. 39-41.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXI, p. 97.

([3]) *Archives de Genève*, t. XL, p. 180-185.

cité rachèterait suffisamment aux yeux des praticiens l'inexactitude de la loi.

C'est en vue de cette nécessité pratique que M. Duperray a cherché une formule d'interpolation, et il a trouvé que *la force élastique de la vapeur d'eau est à peu près proportionnelle à la quatrième puissance de la température*, $f = at^4$. Le coefficient dépend des unités choisies. En prenant pour unité la température de 100 degrés C., on a

$$f = 723,8205 . t^4, \quad f = 0,9523954 . t^4, \quad f = 0,9841013 . t^4,$$

selon que la tension est exprimée en millimètres, en atmosphères ou en kilogrammes par centimètre carré. Les écarts entre la formule et l'expérience sont négligeables dans la pratique.

Dans la troisième formule le coefficient diffère peu de l'unité, c'est-à-dire que *la pression de la vapeur estimée en kilogrammes par centimètre carré est sensiblement égale à la quatrième puissance de la température :*

$$f = t^4.$$

Exemple : La pression à 200 serait 16 d'après la formule. D'après les tables de M. Regnault, elle est réellement $15^{kg},892$. L'erreur est de 108 grammes ou la 150e partie de la valeur exacte.

8. Expérience sur l'ébullition simultanée de deux liquides incapables de se mélanger; par M. A. Kundt ([1]).

Il y a déjà longtemps que M. Magnus a constaté ce fait singulier, que l'ébullition du système de deux liquides non miscibles se fait à une température plus basse que le point d'ébullition du plus volatil de ces deux liquides ([2]). Il est revenu sur ce sujet dans un Mémoire plus récent, dont nos *Annales* ont donné un extrait ([3]). Ayant déterminé la température de la vapeur qui s'échappe d'un vase contenant de l'eau et de l'essence de térében-

---

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. CXL, p. 489-492.
([2]) *Annales de Poggendorff*, t. XXXVIII, p. 481.
([3]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII, p. 381.

thies superposées, il l'a trouvée inférieure à 100 degrés, qui est ici le point d'ébullition du liquide le plus volatil. Il n'a pas exécuté des expériences semblables sur le sulfure de carbone et l'eau superposés, à cause des accidents de combustion qui se produisent aisément, si l'on ne condense pas les vapeurs, et de la difficulté qu'il y a à les condenser.

C'est précisément ce cas difficile que M. Kundt a étudié, et il en a tiré une expérience précieuse pour l'enseignement, puisqu'elle permet de montrer dans un cours le phénomène singulier de l'ébullition des liquides superposés.

En faisant dégager de la vapeur d'eau dans du sulfure de carbone, il a produit l'ébullition de toute la masse à 42°,6, quoique le point d'ébullition du sulfure soit de 46°,6. Cette température, qui était aussi bien celle de la vapeur que celle du liquide, se maintint constante jusqu'à l'évaporation complète du sulfure de carbone.

Pour montrer le phénomène dans un cours public, on placera dans un grand vase de l'eau à 46°,6, on plongera dans cette eau un verre contenant du sulfure de carbone qui s'échauffera peu à peu, et lorsque la température sera arrivée à 45 degrés, on versera le sulfure dans l'eau. Il se produira alors une sorte d'ébullition qui durera un certain temps. Quand elle aura cessé, on pourra la renouveler en agitant le liquide, de manière à mettre en contact des parties non encore refroidies, et l'ébullition continuera jusqu'à ce que le thermomètre soit descendu au-dessous de 43 degrés.

9. Rappel des expériences de M. Regnault sur le même sujet.

Pour bien comprendre les expériences qui font le sujet de l'article précédent, il faut se reporter à un travail de M. Regnault qui, malheureusement, ainsi que beaucoup d'autres, n'a pas été communiqué à nos *Annales*. Il forme la quatrième partie de son deuxième Mémoire sur les forces élastiques des vapeurs ([1]), et il est consacré à la détermination des forces élastiques des vapeurs

---

([1]) *Relation des expériences entreprises par ordre du Ministre des Travaux publics* (t. II, p. 715 à 749).

qui sont émises par les liquides volatils, mélangés par dissolution réciproque, ou superposés.

M. Regnault n'a étudié que les mélanges binaires et il les a divisés en trois classes :

1° Mélanges de substances volatiles qui ne se dissolvent pas mutuellement, tels que

Eau et sulfure de carbone,
Eau et chlorure de carbone, C^2Cl^6,
Eau et benzine,
Eau et térébenthine;

2° Mélanges de substances volatiles qui se dissolvent suivant des proportions plus ou moins considérables, mais qu'on emploie en quantités telles, qu'après la saturation réciproque il reste deux liquides séparés, tels que

Eau et éther;

3° Mélanges de substances volatiles qui se dissolvent mutuellement en toutes proportions et se réduisent ainsi toujours à un liquide unique, tels que

Éther et sulfure de carbone,
Chlorure de carbone et sulfure de carbone,
Benzine et alcool.

M. Regnault a d'abord étudié les tensions des vapeurs de ces mélanges, puis leurs points d'ébullition.

A. Tensions des vapeurs. — 1° Les mélanges de la première classe émettent des vapeurs dont la tension est égale à la somme des tensions que les liquides présentent isolément. C'est ce qu'on appelle la *loi de Dalton;* mais c'est le seul cas dans lequel elle se vérifie. Voici, par exemple, les résultats obtenus avec le mélange de sulfure de carbone et d'eau :

Tempé-tures.	Force élastiques de la vapeur du mélange.	d'eau.	du sulfure.	Sommes des forces élastiques.	Diffé-rences.
°	mm	mm	mm	mm	mm
8,85	196,81	8,48	189,2	197,7	0,9
12,07	225,93	10,51	216,7	227,2	1,3
18,85	299,52	16,20	285,2	301,4	1,9
26,87	412,28	26,32	388,7	415,0	2,7
14,10	247,43	11,99	236,0	248,0	0,6
22,43	347,17	20,17	328,5	348,7	1,0
38,35	634,69	50,26	584,9	635,2	0,6
33,80	498,74	34,96	464,8	499,8	1,1

2° Le mélange d'eau et d'éther donne des vapeurs qui ont sensiblement la même tension que celle de l'éther.

3° Les mélanges de la troisième classe émettent des vapeurs dont la tension est souvent moindre que celle du liquide le plus volatil; elle peut être plus grande; mais elle est toujours inférieure à la somme des forces élastiques des liquides mélangés.

B. Points d'ébullition. — *Première classe.* — « Dans les mélanges de la première classe, le liquide le plus volatil formait toujours la couche inférieure; sa vapeur est alors obligée de traverser le liquide moins volatil qui surnage et elle se trouve dans des conditions favorables pour s'en saturer. Le phénomène paraît cependant très-complexe, car il dépend de la vivacité plus ou moins grande que l'on donne à l'ébullition. Lorsque l'ébullition est faible, on trouve souvent pour sa température celle à laquelle la somme des tensions des deux vapeurs fait équilibre à la pression qui s'oppose à l'ébullition; mais si l'on active le feu, l'ébullition devient très-tumultueuse, la température monte et finit par atteindre celle à laquelle le liquide le plus volatil bouillirait sous la même pression s'il était seul. »

Considérons par exemple le mélange à volumes égaux de sulfure de carbone et d'eau, et extrayons du tableau de M. Regnault quelques nombres qui permettront d'étudier le phénomène.

Tempé-ratures.	Pressions sous lesquelles l'ébullition a lieu.	Forces élastiques du sulfure.	Forces élastiques de l'eau.	Sommes des forces élastiques.	Différences entre 5 et 2.
1.	2.	3.	4.	5.	
o	mm	mm	mm	mm	mm
23,3	337,0	338,1	21,0	359,1	+ 22,1
42,8	752,2	677,9	64,0	741,9	— 10,3
43,1	750,8	686,3	65,0	751,3	+ 0,5
79,9	2385,6	2028,7	353,3	2382,0	— 3,6
80,0	2386,8	2036,2	354,8	2391,0	+ 4,2
107,2	4449,9	3916,7	975,2	4891,9	+ 442,0
126,3	6014,6	5858,9	1810,6	7669,5	+1654,9

On voit par ce tableau que, sauf dans la première expérience, le mélange a toujours bouilli à une température plus basse que ne l'aurait fait le liquide le plus volatil, et que la pression d'ébullition a été souvent inférieure à la somme des tensions des deux vapeurs, surtout dans les hautes pressions.

Troisième classe. — Dans les mélanges de la troisième classe, l'ébullition est beaucoup plus régulière qu'avec ceux de la première. Le thermomètre plongé dans la vapeur indique souvent sous une même pression des températures aussi stationnaires qu'avec un liquide unique. Mais cette température ne paraît pas présenter de rapports simples avec les températures d'ébullition des deux substances isolées sous la même pression.

10. Sur le maximum de densité et sur la température de congélation des solutions aqueuses d'alcool; par M. F. Rosetti [1].

Ce travail fait suite à celui que M. Rosetti a déjà publié dans ces *Annales* en 1867 sur le maximun de densité et la dilatation de l'eau distillée [2]. Il a toujours employé dans ses recherches le dilatomètre de M. Regnault, et il renvoie, pour la description de la méthode, à son premier Mémoire. La température du maximum de densité se déduisait de la courbe des dilatations. Le point de

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 1092. — Extrait des *Actes de l'Institut de Venise*, t. XV.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. X, p. 461.

congélation était déterminé avec soin en agitant constamment le liquide, précaution absolument indispensable. C'est ainsi qu'ont été obtenus les résultats suivants :

Poids de l'alcool dissous dans 100 gr. de dissolution.	Température du maximum de densité.	Température de congélation.
gr.	o	o
0,955	4,15	— 0,81
5,85	3,17	— 2,63
7,80	1,82	— 3,54
9,75	— 0,19	— 4,45
14,625	— 8,48	— 7,47
19,5	»	— 12,10

La discussion de ces résultats conduit aux conclusions suivantes :

1° Dans les solutions alcooliques contenant moins de 10 pour 100 d'alcool, l'abaissement du point de congélation est de 0°,45 par chaque gramme d'alcool contenu dans 100 grammes du mélange;

2° Dans les solutions plus alcooliques, le point de congélation s'abaisse plus rapidement;

3° Les températures du maximum de densité satisfont à la formule empirique

$$t = 4°,12 - 0,295x + 0,076x^2,$$

en désignant par x la quantité d'alcool pour 100;

4° La dissolution à 4,40 pour 100 a son maximum de densité et son point de congélation à la même température — 7,35.

11. Sur les propriétés physiques des dissolutions aqueuses d'alcool; par MM. Dupré et Page (1).

Les auteurs ont opéré sur une douzaine de mélanges contenant des proportions différentes d'alcool, depuis l'eau pure jusqu'à l'alcool absolu ; et ils ont étudié successivement la chaleur spéci-

(1) *Philosophical Transactions*, 1869, p. 591. — *Archives de Genève*, t. XXXIX, p. 58-63.

fique, la chaleur de combinaison, les points d'ébullition, l'attraction capillaire ou la hauteur soulevée dans un tube capillaire, la densité et la compressibilité de ces divers mélanges. Tous les nombres sont réunis dans sept tableaux. Le plus curieux est le premier, parce qu'on y rencontre pour la première fois des chaleurs spécifiques supérieures à celles de l'eau; les dissolutions qui contiennent plus de 30 pour 100 d'alcool sont dans ce cas; celle à 20 pour 100 a la chaleur spécifique maximum, qui est de 1,0436. Le second tableau nous apprend que la chaleur dégagée est maximum quand on mélange 30 grammes d'alcool à 70 grammes d'eau.

12. **Sur la détermination des points de fusion et de solidification des graisses; par M. F. Rüdorff** (¹).

Nous avons analysé un travail de M. Vimmel, d'où il résulterait que le point de solidification des graisses est inférieur à leur point de fusion (²). M. Rüdorff s'inscrit en faux contre cette conclusion, et attribue l'erreur aux défauts du procédé d'expérimentation. Il propose de déterminer le point de solidification, en prenant la température à laquelle peut remonter un thermomètre plongé dans une graisse en surfusion au moment où elle se solidifie, et le point de fusion en chauffant lentement la graisse et déterminant le point où il se produit un temps d'arrêt dans la marche ascendante de la température. On trouve, par cette méthode, que les deux points de fusion et de solidification coïncident à peu de chose près.

13. **Sur le siccimètre; par M. L. Dufour** (³).

L'appareil auquel M. Dufour a donné le nom de *siccimètre* permet de suivre d'une manière continue la *différence entre la chute de la pluie et l'évaporation.*

Il se compose de deux vases cylindriques de zinc, s'emboîtant

---

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. CXL, p. 420-425.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XIV, p. 479.

(³) *Bulletin de la Société vaudoise des Sciences naturelles*, t. X, p. 233-248, et *Archives de Genève*, t. XXXVII, p. 243.

partiellement l'un dans l'autre. Leur diamètre est de 50 centimètres. Le vase inférieur est enfoncé dans le sol : il a 25 centimètres de profondeur; il reçoit à sa partie supérieure le second vase, qui a 8 centimètres de profondeur et qui sert de couvercle au premier, sur lequel il est retenu par un rebord convenable. Sur le milieu du fond du second vase est soudé un tube vertical qui, d'une part, descend jusque vers le fond du premier, et qui, de l'autre, s'élève jusqu'à 2 centimètres au-dessous des bords du second, et là se coude horizontalement. Il en résulte qu'on ne peut mettre dans le vase supérieur qu'une couche d'eau qui est à 2 millimètres au-dessous des bords; tout ce qui dépasse cette hauteur s'écoule par le tube dans le vase inférieur.

Pour régler l'appareil, on enlève le vase supérieur, on vide le vase inférieur avec un syphon en caoutchouc ou autrement, mais on y laisse une couche d'eau d'une hauteur connue, et toujours la même. On replace alors le vase supérieur et on y verse 6 centimètres d'eau, de manière à affleurer le coude horizontal du tube. Au bout de quelques jours on mesure la hauteur de la couche dans les deux vases. L'augmentation de l'eau dans le vase inférieur mesure la pluie qui reste; la diminution de la couche dans le vase supérieur mesure l'eau évaporée, et la différence entre les deux nombres donne la différence entre la chute de pluie et l'évaporation.

L'auteur s'est assuré que l'évaporation dans le vase inférieur était insensible, et que, dans le vase supérieur, elle était la même que si l'eau avait été au niveau des bords au lieu d'être à 2 centimètres au-dessous.

Sa note est accompagnée des courbes des observations siccimétriques faites à Lausanne de 1865 à 1868.

A Lausanne l'évaporation atteint habituellement de 6 à 8 millimètres par jour. Dans les quatre années d'observation, il y a eu un excès annuel de la chute sur l'évaporation de 288 millimètres, et comme dans cette période le pluviomètre a mesuré une chute annuelle de 957 millimètres, on voit que l'évaporation annuelle a été de 669 millimètres ou de 70 pour 100 de la pluie tombée (1).

(1) Ce résultat est d'accord avec celui que trouve M. Risler pour les années 1867 et 1868; l'année 1869 a été plus sèche et a donné une évaporation

« Cette quantité ne s'écarte pas beaucoup de celles qui résultent d'observations faites en divers lieux, sous nos latitudes. D'après M. Collin, l'évaporation moyenne annuelle, obtenue avec des atmomètres de 6 mètres carrés de surface, a présenté les valeurs suivantes :

Dijon	667mm
Bar-le-Duc	531
Agen......................	833
Cardillac.................	848
Montrijan.................	1231
Auxerre	557
Sens......................	808
Montbard	589

D'après M. Saigey, l'évaporation enlève annuellement, à Paris, une couche d'environ 800 millimètres. M. G.-H. Risler indique, pour Paris, 783 millimètres.

» D'anciennes observations de Halley, faites en Angleterre, en 1692 et 1693, lui avaient fourni une valeur beaucoup plus faible que les précédentes, environ 200 millimètres.

» Les faits rapportés par M. Collin montrent que, dans la plupart des stations françaises, l'évaporation annuelle est plus considérable que la chute de pluie. Il y a donc excès d'évaporation. Pour Lausanne, nous avons, au contraire, un excès de chute, au moins comme résultat moyen des quatre dernières années. Mais je rappellerai que, à Lausanne, la précipitation aqueuse est exceptionnellement abondante, puisque la moyenne annuelle, déduite de dix années d'observations, est, d'après M. J. Marguet, de 1095 millimètres. »

14. **Sur la condensation et l'évaporation à la surface de la glace; par MM. Dufour et F.-A. Forel** [1].

L'eau des rivières et des lacs a une température qui est généralement supérieure à la température de saturation de l'air am-

---

(
([1])i pour 100 (*Archives de Genève*, t. XXXVI, p. 27, et t. XXXVII,
([1]) *Is*
et *Archives de Genève*, t. XL, p. 239-274.

biant, de façon que l'évaporation est le cas général et la condensation l'exception. Mais il n'en est plus de même sur les glaciers, dont la température ne peut pas s'élever au-dessus de zéro, et qui, par conséquent, doivent condenser de l'humidité toutes les fois que la tension de la vapeur dans l'air dépasse $4^{mm},60$. Des observations faites par les deux auteurs sur le glacier du Rhône leur ont montré que la condensation horaire est au moins égale à :

mm 0,050	quand le point	de saturation	de l'air	est à	$+1^{\circ}$
0,100	»	»	»	»	2
0,150	»	»	»	»	3

Il y aurait donc dans ce dernier cas une condensation horaire de 150 centimètres cubes par mètre carré, soit 150000 mètres cubes sur les 1000 kilomètres carrés couverts par les neiges éternelles et les glaces dans le bassin du Rhône; c'est le septième du débit moyen du Rhône à Genève. La condensation directe de la vapeur d'eau à la surface des glaciers est donc un facteur important de l'alimentation des fleuves.

Ce facteur devient plus important encore, si l'on tient compte de la chaleur latente de la vapeur d'eau, qui est 7,67 fois plus grande que celle de la glace, c'est-à-dire que la vapeur qui se condense dégage assez de chaleur pour faire fondre un poids de glace 7,67 fois plus fort que le poids de l'eau condensée. Ainsi, quand le point de saturation de l'air est de 3 degrés, l'eau de condensation sur les glaciers du bassin du Rhône est le septième du débit du fleuve, et l'eau de fusion qui en est la conséquence est plus de 7 fois plus grande, c'est-à-dire que le Rhône doit croître par ce seul fait et sans qu'il soit tombé de pluie.

Si, au contraire, des vents secs règnent à la surface du glacier, on peut y constater une évaporation notable et vérifier ainsi ce dicton populaire que « la bise mange la neige. »

15. Notes sur le problème de la variation du climat; par M. L. Dufour (1).

M. Dufour remarque avec raison qu'il n'y a pas à se fier aux

(1) *Bulletin de la Société vaudoise des Sciences naturelles*, t. X, et *Archives de Genève*, t. XXXIX, p. 307-343.

observations thermométriques, à cause de l'incertitude qui règne sur l'exactitude et l'installation des instruments employés : on est obligé de recourir aux notions que nous fournissent les plantes et les animaux, ainsi que l'extension des glaces et des neiges dans les montagnes.

« 1. L'amoindrissement de la végétation, et spécialement de la végétation forestière, dans les hautes Alpes, peut être attribué à diverses causes, parmi lesquelles se trouve une variation de climat. Si cette dernière cause est réelle, les faits observés montrent que c'est dans le sens d'une détérioration que le climat a varié.

» 2. Le fait que la vigne était jadis cultivée en plusieurs points de notre pays où actuellement cette culture a disparu, et où la vigne prospérerait mal, peut être attribué à plusieurs causes, parmi lesquelles se trouve une variation de climat. Si cette dernière cause a réellement agi, cet abandon de la culture de la vigne montre que c'est dans le sens d'une détérioration que le climat a varié.

» 3. La variation de l'époque de la vendange, depuis trois siècles, dans les vignobles du bassin du Léman peut être attribuée à diverses causes, parmi lesquelles se trouve un changement dans le climat. Si ce changement a eu réellement une part d'influence, les comparaisons entre l'époque actuelle et les XVIe et XVIIIe siècles indiqueraient une détérioration prononcée du climat dans la seconde moitié du XVIIe et dans le courant du XVIIIe siècle, détérioration à laquelle auraient succédé, depuis environ cent ans, des conditions moins défavorables.

» 4. Les trois conclusions qui précèdent ne sont point rigoureusement concordantes; mais elles offrent cependant un accord général, en ce sens que toutes aboutissent à faire soupçonner des conditions climatologiques moins favorables actuellement qu'au XVIe et au commencement du XVIIe siècle. Cet accord peut être considéré comme une *présomption* favorable à l'hypothèse que le climat a réellement varié.

» 5. Les nombreux éléments d'incertitude qui pèsent sur tout ce sujet ne permettent point de considérer la variation du climat comme démontrée. Mais la question demeure incontestablement ouverte, et l'affirmation habituelle de beaucoup de météorolo-

gistes de notre temps que « le climat ne varie pas » n'est, dans tous les cas, pas mieux que l'affirmation contraire, une légitime déduction des faits connus. »

16. Observations sur la température des couches profondes de la terre; par E. Hull (¹).

Les observations de la température à de grandes profondeurs ont donné des résultats très-discordants, parce qu'elles étaient faites avec plus ou moins de soin. Celles-ci ont été faites dans un puits de la houillière de Rose-Bridge dans le Lancashire. La température était de 10 degrés à 15 mètres et de 34°,10 à 743 mètres, ce qui donne une augmentation de 1 degré pour 30 mètres d'enfoncement. Des expériences analogues, faites à Genève en 1834, pendant le forage d'un puits artésien, ont donné 1 degré pour 29^{m}, 7. Des résultats aussi rapprochés méritent d'être remarqués.

FAITS POUR SERVIR A L'HISTOIRE DE L'ACIDE AZOTIQUE;

PAR M. EDME BOURGOIN.

Dans un Mémoire intitulé : *De l'état naissant*, M. H. Sainte-Claire Deville a examiné l'action du zinc sur l'acide azotique étendu. Ce savant pense que la nature de l'acide azotique étendu d'eau ne peut être précisée dans l'état actuel de la science, et, pour expliquer l'ensemble des phénomènes observés, il suppose l'existence d'un acide ayant pour formule

$$AzO^5H^2O^2.$$

Dans le cours de mes recherches électrolytiques, j'ai démontré qu'une semblable dissolution est un mélange des deux corps suivants : l'eau H^2O^2, l'acide $AzO^5 2H^2O^2$.

(¹) *Proceedings of the Royal Society*, t. XVIII, et *Archives de Genève*, t. XXXVIII, p. 93.

Soumet-on ce mélange à l'action du courant électrique, l'eau n'est pas décomposée, et le groupement $AzO^5 2H^2O^2$ subit seul l'action du courant :

$$AzO^5 2H^2O^2 = \underbrace{(AzO^5 + 2O^2)}_{\text{Pôle positif}} + \underbrace{2H^2}_{\text{Pôle négatif.}}$$

L'acide se concentre régulièrement au pôle positif, et il ne se dégage à ce pôle que de l'oxygène pendant toute la durée de l'expérience :

$$(AzO^5 + 2O^2) + 2H^2O^2 = AzO^5 2H^2O^2 + 2O^2.$$

Les phénomènes sont loin de se présenter avec la même simplicité dans le compartiment négatif, le seul qui va nous occuper maintenant.

Trois corps se trouvent en présence dans ce compartiment : l'eau, l'acide $AzO^5 2H^2O^2$ et l'hydrogène mis en liberté par le courant; or, l'eau étant ici un milieu neutre qui n'entre point en réaction, on se trouve dans d'excellentes conditions pour étudier d'une manière précise l'action réciproque que les deux autres corps peuvent exercer l'un sur l'autre. Voici les faits.

I.

Lorsque l'on opère sur une dissolution très-étendue, privée d'air par ébullition et dans un appareil également purgé d'air [1], il ne se dégage que de l'hydrogène pendant toute la durée de l'expérience. Voici, du reste, l'analyse de ce gaz :

Div. gaz.............	31,1	57,5
Oxygène ajouté.......	26,4	
Après la combustion....	11	diminution de V = 46,5
Après le pyrogallate....	0,1	

---

[1] Dans toutes les expériences qui vont être décrites, chaque compartiment contenait 30 centimètres cubes de liquide, et la décomposition s'effectuait à l'aide de huit éléments de Bunsen.

Ainsi, dans ce cas particulier, l'hydrogène qui est mis directement en liberté par le courant n'exerce aucune action sensible sur l'acide azotique. On constate, du reste, que le compartiment négatif ne renferme aucun des produits qui seront signalés plus loin.

Lorsque la dissolution est moins étendue, et qu'elle répond par exemple à la formule

$$AzO^4 2H^2O^2 + 125 Aq.,$$

l'hydrogène, d'abord pur, contient ensuite une très-petite quantité d'azote, et à la fin de l'expérience le compartiment négatif accuse des traces d'ammoniaque.

II.

Avec la dissolution suivante :

$$AzO^4 2H^2O^2 + 38 Aq.,$$

on ne recueille tout d'abord que de l'hydrogène, comme dans le cas précédent ; puis ce gaz contient de l'azote, dont la proportion augmente peu à peu, atteint un maximum, puis disparaît finalement, comme l'indique le tableau suivant :

$$AzO^4 2H^2O^2 + 38 Aq.$$

GAZ RECUEILLIS.	1er GAZ.	12h	24h	30h	40h	48h	52h	60h
Hydrogène......	100	89,8	84,4	88,3	95,5	96,8	98,2	100
Azote...........	"	10,2	15,6	11,7	4,5	3,2	1,8	"

Afin de rechercher la présence du protoxyde d'azote qui aurait pu, en raison de sa solubilité, rester en dissolution, l'appareil, après vingt-quatre heures, a été entouré d'un manchon contenant de l'eau à 80 degrés ; le gaz recueilli

sur le mercure a été analysé en prenant soin d'effectuer la combustion en deux temps, d'abord avec une quantité insuffisante d'oxygène, puis en présence d'un excès de ce gaz. Dans ce cas particulier, le résultat a été négatif.

III.

Lorsque la dissolution est plus concentrée que les précédentes, lorsqu'elle ne contient, par exemple, que 15 équivalents d'eau, on observe un phénomène remarquable : tandis que le dégagement gazeux est toujours très-vif dans le compartiment positif, il est au contraire nul, au début, dans le compartiment négatif : tout l'hydrogène mis en liberté par le courant réagit sur l'acide, et les produits de cette réaction restent dissous.

La dissolution négative prend bientôt une coloration bleue très-accusée, puis on recueille de l'hydrogène mélangé à une petite quantité d'azote. Après quelques heures, un nouveau gaz, le deutoxyde d'azote, apparaît à son tour, augmente peu à peu, remplace bientôt complétement l'hydrogène et finit par disparaître pour faire place à l'hydrogène quand la solution est devenue suffisamment diluée, comme l'indique le tableau ci-dessous :

$AzO^4 2H^2O^2 + 15Aq.$

GAZ RECUEILLIS.	1er GAZ	12h	15h	20h	30h	48h	50h
Hydrogène........	98,96	92,5	"	69,1	83,1	98,6	100
Azote.............	1,04	3,5	1,4	3,4	10,1	1,4	"
Deutoxyde d'azote..	"	4	98,6	27,5	6,8	"	"

A la fin de l'expérience, le liquide négatif renferme beaucoup d'ammoniaque. Il possède en outre tous les caractères de l'acide azoteux en dissolution dans l'eau; en effet,

il réduit immédiatement l'hydrogène sulfuré avec dépôt de soufre, décolore de grandes quantités de permanganate de potasse, réduit le chlorure d'or; neutralisé par un alcali, il colore en noir le sulfate de protoxyde de fer et dégage des vapeurs rutilantes par l'addition de l'acide sulfurique étendu. L'acide azoteux, ainsi que l'a fort bien remarqué récemment M. Fremy, peut donc, non-seulement prendre naissance, mais encore subsister au sein d'une dissolution aqueuse. J'ajoute que le liquide conserve ces propriétés pendant plusieurs jours [1].

IV.

Lorsque l'on opère avec l'acide

$$AzO^6 2H^2O^2,$$

le dégagement gazeux, nul au début, comme dans le cas précédent, devient bientôt extrêmement rapide, et l'on recueille alors un gaz entièrement absorbable par le sulfate de protoxyde de fer : c'est du deutoxyde d'azote pur. L'hydrogène apparaît à son tour et finit par dominer complétement.

Lorsque le deutoxyde n'existe plus qu'en petite quantité, au lieu de l'absorber par le sulfate de fer, ce qui donne un dosage peu exact dans ce cas spécial, il est préférable d'additionner le mélange gazeux d'oxygène, puis de quelques gouttes de potasse caustique; on ajoute ensuite de l'acide pyrogallique pour absorber l'excès d'oxygène. Voici un exemple de ce genre d'analyses :

1° Div. gaz................	99,5	$AzO^2 = 4,9$
Après l'action des réactifs....	94,6	

(1) Il se forme sans doute aussi de l'hydroxylamine, ce corps, au point de vue qui nous occupe, pouvant être considéré comme de l'acide azotique dans lequel 4 équivalents d'oxygène sont remplacés par un égal volume d'hydrogène :

$$AzHO^6 + 3H^2 = 2H^2O^2 + AzH^3O^2.$$

2° Gaz (moins le deutoxyde)..	65	$= 120$	
Oxygène ajouté...........	55		
Après l'étincelle...........	30,5	diminution de $V = 89,5$	
Après le pyrogallate........	5,1		

d'où l'on déduit :

Deutoxyde d'azote.............	4,9
Azote........................	7,4
Hydrogène....................	87,7

Voici le résumé de ces nouvelles analyses :

$AzO^5 2 H^2O^2$.

GAZ RECUEILLIS.	6 à 48h	48 à 60h	64h	72h	80h	92h
Hydrogène.......	"	14,7	87,7	94	98,2	100
Azote...........	"	4,5	7,4	6	1,8	"
Deutoxyde d'azote.	100	80,8	4,9	"	"	"

On peut tirer des faits qui viennent d'être exposés, les deux conséquences suivantes :

1° L'acide azoteux, le deutoxyde d'azote, l'azote et l'ammoniaque résultent de l'action réductrice exercée par l'hydrogène sur l'acide $AzO^5 2 H^2O^2$. On a, par exemple, pour l'acide azoteux,

$$AzO^5 2 H^2O^2 + H^2 = AzO^3 + 3 H^2O^2.$$

2° L'hydrogène, au moment où il prend naissance, jouit de propriétés réductrices énergiques, qui n'appartiennent pas à l'hydrogène libre, et qui ne se manifestent que dans une solution suffisamment concentrée.

Il me paraît probable que l'hydrogène, au moment où il est mis en liberté, se trouve dans un grand état de condensation, peut être à l'état liquide, et que c'est en ce sens qu'il convient d'interpréter son « état naissant ».

EXPÉRIENCES ET OBSERVATIONS SUR LA CONGÉLATION DE L'EAU PURE OU SATURÉE DE GAZ ET SUR LA RUPTURE DES VASES QUI LA RENFERMENT;

Par M. A. BARTHÉLEMY.

I. — *Cristallisation de la glace.*

Les expériences de M. Tyndall, les observations de M. Bertin sur la double réfraction de la glace, ont mis en évidence la forme cristalline qu'affecte l'eau en se congelant.

On peut établir ce fait sur une échelle plus considérable en se rapprochant le plus possible des conditions ordinaires de la cristallisation : à cet effet, j'expose à un refroidissement lent et continu, dans une cour située au nord, un tonneau dressé, défoncé à sa base supérieure et rempli d'eau.

On voit d'abord la congélation se produire suivant des lignes qui sont des centres ou des nœuds de cristallisation, et dont l'étude aurait, en cristallographie, une certaine importance. Puis, lorsque l'eau est congelée sur toute sa surface et qu'elle a atteint une certaine épaisseur, un choc bien perpendiculaire à la surface détermine la rupture suivant trois plans diamétraux formant six rayons d'un prisme hexagonal. Le prisme est tracé au-dessous de la couche supérieure par des lames irisées, qui produisent les couleurs des lames minces et qui rendent l'expérience très-intéressante.

On ne distingue, sur la couche supérieure, aucune solution de continuité, à moins que le choc n'ait été par trop violent. Il semble donc que la couche cristalline soit recouverte d'une pellicule amorphe, comme cela a lieu dans toute cristallisation à l'air libre.

Enfin, si l'on détermine exactement le centre, et qu'on exerce, en ce point, un choc suffisamment énergique et bien normal, on détermine la rupture suivant les trois plans diamétraux de l'hexagone inscrit à la circonférence du tonneau.

Lorsqu'on trouble la cristallisation en agitant le liquide, le phénomène que nous venons de décrire ne peut plus se produire.

II. — *Des modifications que subit la surface de la glace par les progrès de la congélation.*

Les déformations de l'eau congelée sont ordinairement attribuées à l'augmentation de volume de cette couche. Ce n'est point là, je crois, la cause véritable : si l'on observe la surface de la glace, d'abord plane dans le tonneau, on la voit se soulever peu à peu lorsque le froid continue, et former au milieu un cône qui ne tarde pas à s'ouvrir en une espèce de cratère par lequel s'épanche l'eau intérieure, qui se solidifie à son tour et forme la lave de ce volcan d'eau.

La cristallisation du bismuth offre un phénomène absolument semblable.

L'expérience suivante rend encore le phénomène plus saisissant : je recouvre la moitié de la surface du tonneau, lorsque l'eau est bien prise, d'une planche épaisse. Je vois alors la planche se soulever peu à peu, l'eau s'épanche entre la planche et les parois du tonneau, et forme, en se congelant, des stalactites de glace. En enlevant la planche, on trouve la surface soulevée de 3 à 4 centimètres au-dessus de celle qui était restée découverte ; on voit d'ailleurs, par des sondages, que la glace est plus épaisse du côté de la partie libre, de sorte que le noyau liquide intérieur a été poussé sous la planche, et a, par sa pression, soulevé la glace pour s'épancher au dehors. Lorsque la glace qui re-

couvre une petite mare d'eau a été recouverte accidentellement de paille, il se forme, au-dessous de cette paille, des bosses, en même temps que, sans dégel extérieur, la paille se colle à la glace par l'eau épanchée de l'intérieur.

Ces expériences, en même temps qu'elles prouvent une fois de plus la plasticité de la glace, me semblent montrer que les mouvements des surfaces congelées sont dus, en grande partie, à la pression hydrostatique subie et rendue par le noyau liquide intérieur. Ce noyau se concentre de plus en plus en matières salines, ce qui retarde sa congélation, et en gaz dissous, ce qui augmente sa force expansive.

III. — *Congélation dans les vases de verre et rupture des vases.*

Si l'on fait congeler de l'eau dans une carafe, sous l'influence d'un refroidissement lent, continu et égal de tous côtés, la congélation se fait sur tout le contour, et le liquide se présente au milieu sous la forme d'un noyau olivaire qui se hérisse d'aiguilles de gaz : les unes claviformes, les autres en bayonnettes, et qui, par leur aspect argenté, produisent un très-bel effet.

Ces bulles gazeuses, par leur disposition normale à la surface du noyau, indiquent que celui-ci est soumis à une forte pression qui se traduit aussi par l'augmentation de volume que prennent ces bulles gazeuses lorsque la glace se dégèle.

Lorsque le flacon est plein sans être bouché, il ne se brise pas si le noyau liquide est bien au milieu, et l'on voit la glace s'élever en bourrelet dans le goulot, souvent même le noyau liquide se fait jour au dehors par cette voie.

Il n'en est plus de même si le noyau liquide est poussé vers un point du vase où s'exercera plus spécialement sa pression. Si donc le vase est inégalement refroidi, c'est

toujours vers le point le moins froid que s'effectuera la rupture : j'ai exposé, en effet, dans l'hiver de 1868, à une température de 8 à 10 degrés au-dessous de zéro, des bouteilles pleines d'eau devant une fenêtre ouverte, et le lendemain elles étaient toutes brisées du côté de la chambre.

En couchant sur la neige des bouteilles bouchées, la température extérieure étant de 8 degrés environ au-dessous de zéro, on les trouve brisées sur la face qui est en contact avec la neige, face qui a été préservée contre le refroidissement, et où s'est rapidement porté le noyau liquide. Pour la même raison, un courant d'air froid détermine la rupture au point opposé à la direction de l'air.

En m'appuyant sur ces faits, je détermine la rupture d'un vase en un point déterminé en appliquant en ce point un morceau de carton ou de drap qui diminue le refroidissement. Souvent enfin la rupture a lieu par le dégel, lorsqu'on porte le vase dans une chambre plus chaude. Dans ces expériences, les fragments sont projetés par la force explosive de l'eau saturée de gaz comprimé, et cette eau se congèle instantanément en revenant à la pression extérieure.

IV. — *De la congélation de l'eau dans les bombes et de leur rupture.*

Lorsque ces expériences ont été soumises à l'Académie des Sciences, M. le général Morin fit remarquer qu'en effet, dans la rupture des bombes par congélation de l'eau, il y avait projection des morceaux, ce qui exigeait une force explosive d'un gaz. Cette projection des fragments est aujourd'hui bien constatée; j'ai pu voir récemment, à la Faculté des Sciences de Montpellier, une bombe à laquelle on avait soudé un tube de fer plein de mercure pour pouvoir mesurer, à l'aide d'un thermomètre, la température de rupture. Or celle-ci s'est faite avec une telle violence que

le tube de fer a été désoudé et lancé avec le thermomètre, qui s'est naturellement brisé. La bombe, reposant sur la neige ou le sol, si l'on profite des froids de l'hiver, ou bien sur du sel non fondu, si l'on opère dans un mélange réfrigérant, il arrive souvent que la rupture se fait suivant une calotte sphérique au-dessous de l'équateur horizontal, et non suivant un méridien passant par l'ouverture bouchée, ainsi que cela devrait être. Il est donc à croire que la rupture est due au noyau liquide intérieur.

Je ferai remarquer d'ailleurs que la pression développée par la rupture est énorme; Musschenbroeck l'a évaluée à plus de 1200 kilogrammes, et le cabinet de la Faculté des Sciences de Montpellier possède une bombe brisée pendant l'hiver de 1868 à $-9^{\circ},1$, et qui, d'après les calculs de M. Roche, a dû exiger des efforts de 525 000 kilogrammes, ou 1228 atmosphères. L'expérience est due à M. Martens.

Si nous nous rappelons que la glace se liquéfie par une forte pression, suivant les belles expériences de M. Mousson, et que, d'après le même observateur, l'eau comprimée reste liquide à des températures très-basses; si, de plus, nous rappelons que l'eau, restant liquide au-dessous de zéro, continue à se dilater, empruntant ainsi à l'abaissement de température une force que les autres corps empruntent à la chaleur, il nous sera permis de conclure que l'eau, fortement comprimée dans une bombe exactement pleine et fermée, reste, au moins en partie, liquide, et que c'est elle qui détermine la rupture avec projection des morceaux. Cette projection est due à la compressibilité de l'eau, augmentée de sa force de dilatation et de l'expansibilité des gaz qu'elle renferme.

V. — *Congélation des dissolutions gazeuses, saturées ou non saturées.*

Les phénomènes que je viens d'indiquer doivent être encore plus saisissants dans les dissolutions gazeuses, ainsi que le prouvent les expériences suivantes :

1° Une dissolution contenant son volume de gaz a été abandonnée, dans un flacon ouvert et à moitié rempli, à un froid de 8 à 10 degrés au-dessous de zéro. La masse congelée s'est présentée, au bout de plusieurs heures, sous forme d'un cylindre inférieur sillonné de longues traînées verticales et très-fines de gaz, et surmonté de couches horizontales stratifiées sur une épaisseur de près d'un tiers de la masse totale. La formation de ces couches était due à la réaction du noyau liquide intérieur, qui brisait, à intervalles égaux, la couche déjà formée pour s'épancher au dehors et se solidifier à son tour, de sorte que la couche supérieure est la dernière formée. On voyait d'ailleurs le noyau liquide intérieur encore engagé dans la partie stratifiée.

2° Dans une autre expérience, j'ai placé dans un flacon de verre très-épais une dissolution de 30 grammes de sulfate de soude saturée d'acide carbonique ; j'avais laissé au-dessus du liquide un espace plus grand que l'augmentation possible de volume de la glace. La présence du sel a retardé la congélation, qui ne s'est produite que lentement par la partie supérieure. Il s'est produit alors une glace poreuse et opaque qui a envahi le goulot du vase, et, en bouchant cette ouverture, n'a plus permis au gaz de se dégager. La congélation n'avait pas atteint le quart de la masse liquide lorsqu'une violente rupture s'est produite *en un point du vase où ne se trouvait pas de glace*. L'eau expulsée par la partie rompue s'est congelée instantanément.

3° J'ai exposé encore au refroidissement extérieur trois

flacons : le premier contenait une dissolution saturée d'acide carbonique qui ne remplissait que les deux tiers de la capacité du flacon ; le second était plein d'eau ordinaire ; enfin le troisième contenait de l'eau récemment distillée.

Le premier s'est recouvert d'une glace poreuse stratifiée que j'ai déjà signalée ; puis, lorsque le goulot a été rempli, le vase s'est brisé avec projection des fragments. Ici la force expansive de la glace n'a joué qu'un rôle secondaire.

Le flacon plein d'eau ordinaire s'est brisé en un point où la glace était remplie de bulles d'air, tandis que la glace de l'eau distillée n'avait point vaincu la résistance du vase.

En général les vases remplis d'eau distillée et suffisamment épais ne se brisent que lorsqu'ils sont exactement pleins d'eau et bien bouchés.

4° Il semble, du reste, qu'il s'établit un équilibre instable ou une sursaturation avant le dégagement violent du gaz. Dans le courant de l'été dernier une dissolution d'acide carbonique avait été placée sous mes yeux dans un mélange réfrigérant, pendant que l'opérateur la sortait du mélange après un temps suffisant, et la secouait légèrement, une explosion eut lieu et un fragment de verre blessa l'opérateur à la main.

5° Cet équilibre explique encore le fait suivant : pendant le cours de mes dernières observations, un flacon, contenant à moitié de l'eau chargée d'acide carbonique, avait été bien bouché et soumis à la congélation. En débouchant le flacon pendant qu'il restait encore un noyau liquide on a entendu d'abord une petite explosion due au gaz dégagé au-dessus de la glace; puis une seconde explosion plus forte s'est fait entendre et la couche supérieure de la glace s'est brisée laissant issue au gaz dissous dans le noyau liquide qui s'échappait avec effervescence.

6° Pour mettre en évidence l'augmentation de pression au moment de la rupture du vase j'ai rempli en entier un flacon d'eau saturée d'acide carbonique à la pression ordi-

naire. Par le bouchon en caoutchouc pénétrait jusqu'au centre un tube très-fort, recourbé en dehors et dont la courbure contenait du mercure. La pression intérieure se transmettait au mercure au moyen de l'air qui occupait la partie du tube plongée dans le liquide. Le mercure a monté rapidement, pendant la congélation, dans la seconde branche, puis il a été violemment expulsé et le vase s'est brisé avec éclat. En même temps l'eau intérieure épanchée se congelait instantanément, en prenant un volume plus que double, en une glace poreuse criblée de bulles de gaz.

VI. — *Congélation dans des tubes étroits.*

J'ai suivi la congélation de l'eau dans des tubes étroits fermés à une extrémité et suspendus de telle sorte que la partie ouverte soit en bas.

Ici les modifications subies par la surface libre sont très-profondes : d'abord elle se congèle en conservant sa forme de ménisque, de sorte que la capillarité ne semble pas modifiée par le passage à l'état solide. Cependant la congélation continuant, la surface, de concave qu'elle était, devient convexe et la glace sort peu à peu sous forme de *chandelle de suif*, puis cet appendice cesse de s'allonger et la glace sort du tube sous forme de cylindre. Il est évident que ces déformations du niveau inférieur et la formation de cette chandelle sont dues au noyau liquide intérieur et à la plasticité de la glace.

Dans des tubes de 17 centimètres de long et de 8 millimètres de diamètre, l'appendice peut avoir de 18 à 22 millimètres de long.

Le phénomène le plus curieux néanmoins de cette congélation consiste dans la formation au milieu de la glace de lames très-brillantes et très-nettes, qui donnent l'apparence d'une brisure de verre, et qui ne sont autre chose que de

petites lames formées par l'air qui se dégage instantanément lorsque le point de saturation de l'eau est arrivé.

Ce dégagement de l'air peut se faire en plusieurs périodes, et dans un tube long et fin j'ai pu obtenir quatre de ces lames brillantes.

En laissant au-dessus du tube un peu d'air la surface supérieure n'était pas sensiblement modifiée par la congélation.

Enfin deux tubes semblables, pleins l'un d'eau aérée et l'autre d'eau bouillie, ont été exposés à côté l'un de l'autre, le tube d'eau aérée s'est gelé et dégelé plusieurs fois, tandis que le second ne présentait pas trace de congélation; mais la température s'étant abaissée à 7 degrés, la solidification s'est produite brusquement, et le tube a été brisé en parties tellement fines qu'on n'a pu en retrouver des traces. Ainsi, *dans les tubes*, la présence de l'air semble accélérer la congélation.

Je terminerai par l'observation suivante, qui n'est qu'une conséquence des faits que j'ai établis plus haut : Un tube d'un assez gros diamètre étant fermé en bas et plein d'eau, je l'entoure d'une bande de papier enroulée en hélice dont les pas sont séparés par des parties nues. Après congélation on trouve les bulles d'air disposées en hélice dans la mousse de la glace, tout le long de l'hélice mauvaise conductrice.

CONCLUSIONS.

Il me semble résulter des faits exposés dans ce Mémoire que l'eau comprimée est la principale cause des déformations que subit la surface de la glace et de la rupture des vases ; que dans une bombe ou dans un vase suffisamment résistant, plein d'eau et bien bouché, l'eau ne peut pas se congeler au moins en totalité, l'effort exercé pour la rupture étant peut être suffisant pour liquéfier la glace, et que par conséquent la rupture avec explosion et projection est due

à la force de dilatation de l'eau, à sa compressibilité et à celle des gaz dissous, oxygène, azote et acide carbonique libre ou dégagé des bicarbonates en dissolution.

RECHERCHES SUR L'ACIDE MELLIQUE;

PAR M. A. BAEYER [1].

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

L'auteur ayant découvert ce fait remarquable, que l'acide mellique donne de la benzine par distillation avec de la chaux caustique [2], a rattaché l'acide mellique à la série aromatique et a exprimé sa composition par la formule $C^6(CO^2H)^6$. Il dériverait de la benzine par substitution de 6 carboxyles à 6 atomes d'hydrogène, comme l'acide benzoïque en dérive par la substitution de 1 carboxyle à 1 atome d'hydrogène. Ce rapprochement entre les deux acides est justifié par l'analogie des réactions suivantes :

$$\underbrace{C^6H^5(CO^2H)}_{\text{Acide benzoïque.}} = \underbrace{C^6H^6}_{\text{Benzine.}} + CO^2,$$

$$\underbrace{C^6(CO^2H)^6}_{\text{Acide mellique.}} = \underbrace{C^6H^6}_{\text{Benzine.}} + 6CO^2.$$

Les recherches sur l'acide mellique se sont bornées jusqu'ici à l'étude de ses sels et de ses amides.

L'acide mellique étant hexabasique, ses sels sont nombreux et compliqués. Lorsqu'on précipite le mellate d'ammoniaque par le sulfate de cuivre, on obtient un sel neutre cupro-ammoniacal de la formule $C^{12}O^{12}Cu^2(AzH^4)^2$. Lorsqu'on le traite par l'hydrogène sulfuré, on obtient un sel ammoniacal acide, $C^{12}O^{12}H^4(AzH^4)^2$ (Erdmann et Marchand).

---

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supplementband VII, p. 1, 1869, et *Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft*, t. IV, p. 273 à 278.

[2] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. X, p. 495.

On connaît, en outre, les sels et les éthers suivants :

$C^{12}O^{12}H^3K^3$, Wöhler;
$C^{12}O^{12}H^2Cu^2$, Erdmann et Marchand;
$C^{12}O^{12}(CH^3)^6$;
$C^{12}O^{12}(C^2H^5)^6$.

Lorsqu'on chauffe l'acide mellique avec un léger excès de perchlorure de phosphore, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, jusqu'à ce que le tout se soit entièrement liquéfié, on obtient l'hexachlorure, $C^6(COCl)^6$. Pour l'isoler, on chauffe le produit de la réaction en même temps qu'on y fait passer un courant d'air et en élevant finalement la température jusqu'à 180 degrés. Le chlorure mellique reste et distille à une température plus élevée, sous forme d'un corps oléagineux qui se concrète par le refroidissement en une masse cristalline. Il est très-soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau, qui le décompose lentement à l'ébullition, en formant de l'acide mellique. Le chlorure mellique décrit par M. Hugo Müller renfermait, sans doute, un oxychlorure intermédiaire. On prévoit l'existence de nombreux amides melliques intermédiaires entre l'amide, $C^6[CO(AzH^2)]^6$, et l'acide mellique; il peut exister 5 acides amidés et autant d'isomères de ces derniers. En perdant de l'ammoniaque, l'amide se convertit en imide. Ainsi la paramide est une tri-imide,

$$C^6\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>AzH\right\}^3.$$

Entre ce dernier corps, l'acide et l'amide, il peut exister de nombreux corps intermédiaires, dont deux sont déjà connus, savoir les acides *paramidique* et *euchronique*.

Lorsqu'on dissout la paramide dans l'ammoniaque et qu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution, il se sépare de l'acide paramidique, formé sans doute par la fixation de l'eau sur un groupe imidé, $(CO)^2AzH$, qui se résout ainsi en un groupe

$$\left\{\begin{matrix}CO.AzH^2\\CO.OH\end{matrix}\right..$$

Qu'ensuite le groupe $CO.AzH^2$ perde de l'ammoniaque en fixant

de l'eau, il se formera un second carboxyle, et de l'acide euchronique prendra naissance. Les formules suivantes montrent les relations qui existent entre les corps dont il s'agit :

$$C^6\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}\right\}AzH\\\left.\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}\right\}AzH\\\left.\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}\right\}AzH\end{array}\right.\qquad C^6\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}\right\}AzH\\\left.\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}\right\}AzH\\CO.AzH^2\\CO.OH\end{array}\right.\qquad C^6\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}\right\}AzH\\\left.\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}\right\}AzH\\CO.OH\\CO.OH\end{array}\right.$$

Paramide. — Acide paramidique. — Acide euchronique.

Acide hydromellique, $C^{12}O^{12}H^{12}$. — L'acide mellique est facilement réduit par l'amalgame de sodium. La présence de l'ammoniaque accélère beaucoup la réaction. On introduit dans un vase cylindrique du mellate d'ammoniaque avec assez d'eau pour couvrir le sel, et l'on y ajoute, peu à peu, de l'amalgame de sodium à 4 et 5 pour 100. Tant qu'il reste de l'ammoniaque, il se forme de l'amalgame d'ammonium volumineux; plus tard, le mercure demeure non altéré. Quand la réaction s'affaiblit à la température ordinaire, on chauffe doucement au bain-marie, jusqu'à ce que l'amalgame demeure sans action. On ajoute alors de l'eau, on neutralise par l'acide acétique, on précipite par l'acétate de plomb et l'on décompose le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré. Par l'évaporation de la liqueur, l'acide hydromellique reste sous forme d'un sirop qui se prend peu à peu en cristaux mamelonnés. Ces cristaux sont incolores, hygroscopiques mais non déliquescents, très-solubles dans l'eau en formant une liqueur fortement acide, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Lorsqu'on le chauffe, l'acide hydromellique fond, en perdant de l'eau, en un liquide incolore, qui brunit et se charbonne à une température plus élevée. L'acide qui a été employé pour l'analyse a été purifié par le procédé suivant. La solution aqueuse, additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, a été agitée avec de l'éther, et l'éther a été évaporé. Cette méthode est applicable à la purification d'un grand nombre d'acides polybasiques, même peu solubles dans l'éther. La composition de l'acide ainsi purifié est primée par la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$. Il résulte donc de l'addition

de 6 atomes d'hydrogène à l'acide mellique. C'est un acide hexabasique. Il forme avec les alcalis des sels solubles et incristallisables. Il ne précipite pas l'acétate de chaux à froid, mais lorsqu'on chauffe, il se forme un précipité qui se redissout de nouveau par le refroidissement. L'acétate de manganèse se comporte de la même manière. Il précipite à froid les acétates de baryum, de zinc, de cuivre et de plomb. Le sel de plomb, que l'on prépare en ajoutant une solution chaude d'acide hydromellique à une solution bouillante d'acétate de plomb, est un précipité amorphe. Il renferme $C^{12}O^{12}H^6Pb^3$. Le sel d'argent renferme $C^{12}O^{12}H^6Ag^6$.

L'éther de l'acide hydromellique se forme par l'action du gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique de l'acide. C'est une huile épaisse, insoluble dans l'eau, qui se décompose par la distillation, en formant un corps solide et un corps liquide. Le corps solide, cristallisable en prismes, fond entre 128 et 130 degrés. Il paraît être un mélange d'éthers de l'acide benzotricarbonique et de l'acide benzotétracarbonique,

$$C^6H^3(CO^2.C^2H^5)^3 \quad \text{et} \quad C^6H^2(CO^2.C^2H^5)^4.$$

Le corps liquide est un mélange d'éthers formés par des acides plus riches en hydrogène. Le perchlorure de phosphore convertit l'acide hydromellique en une masse jaunâtre, épaisse, qui paraît être un chlorure. Les agents oxydants n'exercent sur cet acide qu'une faible action

Lorsqu'on chauffe l'acide hydromellique avec de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique, il éprouve une transformation isomérique et se convertit en acide *isohydromellique*. La même transformation s'accomplit à la longue spontanément. Le brome attaque l'acide hydromellique à 130 degrés, mais sans séparer l'hydrogène, de manière à régénérer l'acide mellique. L'acide bromhydrique formé convertit une partie de l'acide hydromellique en acide isohydromellique.

Action de l'acide sulfurique sur l'acide hydromellique. — Lorsqu'on chauffe l'acide hydromellique avec 5 fois son poids d'acide sulfurique concentré, il se dégage, à une douce chaleur, de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux. Si, après avoir atteint une

température voisine du point d'ébullition, on laisse refroidir et qu'on ajoute de l'eau à la liqueur brune, il se forme d'abord un précipité gris qui se redissout dans une plus grande quantité d'eau. On agite alors le tout avec de l'éther. La solution éthérée étant distillée, on obtient une masse cristalline, mamelonnée, rougeâtre, qui se dissout presque entièrement dans l'eau. La partie soluble est l'acide isopyromellique, la partie insoluble est l'acide trimésique. Ce dernier acide, $C^6H^3(CO^2H)^3$, est celui que M. Fittig a obtenu en soumettant le mésitylène à une oxydation complète [1].

Quant à l'acide isopyromellique, auquel l'auteur a assigné la composition $C^6H^2(CO^2H)^4$, il le regarde aujourd'hui comme un mélange (*voir* au bas de la page).

Quoi qu'il en soit, l'action de l'acide sulfurique sur l'acide hydromellique consiste dans l'élimination d'une certaine quantité d'hydrogène et de plusieurs groupes carboxyle. Les formules suivantes représentent, d'après l'auteur, la constitution des acides mellique et hydromellique; dans ces formules, X représente le carboxyle CO^2H :

```
                                H X
                                 \/
        X                        C
        C                   H\ /   \ /H
     //   \                 X/C     C\X
   XC      CX                 |     |
    |      ||               H\C     C/H
   XC      CX               X/ \   / \X
     \\   /                     C
        C                      /\
        X                     H  X
```

Acide isopyromellique, $C^6H^2(CO^2H)^4$. — D'après les nouvelles recherches de l'auteur, ce produit de la réaction de l'acide sulfurique sur l'acide hydromellique est un mélange de deux acides isomériques tétrabasiques, savoir l'acide *préhnitique* et l'acide *mellophanique*. L'acide préhnitique est très-soluble dans l'eau et se dépose de sa solution concentrée en grands prismes qui ressemblent au minéral préhnite. Ces cristaux renferment 2 molécules d'eau, qui se dégagent à chaud. L'acide fond entre 237 et 250 degrés, en formant un anhydride. La masse fondue se solidifie rapidement à 220 degrés en une masse cristalline qui fond de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVII, p. 453.

nouveau à 239 degrés. La solution aqueuse donne, avec le chlorure de baryum, un précipité formé par de petits octaèdres et renfermant $(C^{10}O^{8}H^{5})^{2}Ba''$, plus 3 ou 4 molécules d'eau de cristallisation.

L'éther méthylique de l'acide préhnitique cristallise en prismes courts et gros, groupés autour d'un centre. Il fond de 104 à 108 degrés et se solidifie de nouveau entre 81 et 70 degrés. Il se sublime sans altération.

Par l'action de l'amalgame de sodium, l'acide préhnitique est converti en acide *hydropréhnitique sirupeux* (*voir* p. 104).

L'acide *mellophanique*, $C^{6}H^{2}(CO^{2}H)^{4}$, qui est très-soluble dans l'eau, se dépose en croûtes cristallines; il est anhydre. Il cristallise en aiguilles d'une solution renfermant de l'acide chlorhydrique. Sa solution aqueuse n'est pas précipitée par le chlorure de baryum. A 215 degrés, il commence à se ramollir, et, à 238 degrés, il forme un liquide transparent qui renferme l'anhydride et qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline. L'acide anhydre fond à 164 degrés.

Acide préhnomalique, $C^{10}H^{8}O^{9}$. — Lorsque l'action de l'acide sulfurique sur l'acide hydromellique n'a pas été poussée jusqu'au bout, il se forme un troisième acide, que l'auteur nomme *préhnomalique*. Il prend naissance en quantités variables, car l'action ultérieure de l'acide sulfurique le convertit en acide préhnitique. Il renferme $C^{10}H^{8}O^{9}$ et est tétrabasique. L'auteur l'avait décrit d'abord sous le nom d'*acide mésohydromellique* et lui avait assigné la formule incorrecte $C^{12}H^{12}O^{12}$. Lorsqu'on évapore sa solution aqueuse au bain-marie, il reste une masse amorphe, $C^{20}H^{14}O^{17}$, qui est très-peu soluble dans l'eau. Cette solution se prend bientôt en un magma d'aiguilles volumineuses possédant la composition

$$C^{20}H^{14}O^{17} + 4H^{2}O,$$

et très-peu solubles.

L'acide préhnomalique possède la composition de l'acide préhnitique, plus de l'eau : il est aisément converti en ce dernier acide, non-seulement par l'acide sulfurique, mais par l'eau de brome, et, ce qui est plus singulier, lorsqu'on fait réagir l'iodure de méthyle sur son sel d'argent, réaction qui donne naissance au préhnitate de méthyle.

L'acide préhnomalique, séché à 100 degrés, fond à 210 degrés, en dégageant de l'eau et en formant un liquide incolore; à une température plus élevée, il distille, et le produit de la distillation est une masse analogue à un vernis et fusible à 180 degrés.

La constitution de l'acide préhnomalique peut être exprimée par la formule

$$C^6H^3(OH)(CO^2H)^4.$$

Acide hydro-isopyromellique, $C^{10}O^8H^{10}$. — Lorsqu'on soumet l'acide isopyromellique (préhnitique) neutralisé par l'ammoniaque à l'action de l'amalgame de sodium, il fixe 4 atomes d'hydrogène et se convertit en un acide sirupeux, que l'auteur nomme *hydro-isopyromellique* (hydropréhnitique). C'est un acide tétrabasique, $C^6H^6(CO^2H)^4$, dérivé d'un carbure C^6H^{10}. Il est très-soluble dans l'eau, qui le cède aisément à l'éther.

Lorsqu'on chauffe l'acide hydro-isopyromellique avec 5 fois son poids d'acide sulfurique, on observe un dégagement abondant de gaz carbonique et sulfureux, en même temps qu'il se sublime de l'acide benzoïque et, en abondance, de l'anhydride phtalique.

Dès que le dégagement de gaz a cessé, on étend la liqueur avec de l'eau et on l'épuise par l'éther. Par l'évaporation de l'éther, on obtient une masse brune renfermant trois acides qui peuvent être séparés, grâce à la différence de solubilité de leurs sels de baryte. L'un forme un sel de baryte insoluble : c'est de l'acide isopyromellique régénéré (préhnitique). L'autre forme un sel de baryte très-soluble : c'est de l'acide isophtalique. Le troisième forme un sel de baryte peu soluble, qui reste néanmoins en solution avec l'isophtalate, dans la liqueur séparée de l'isopyromellate insoluble et réunie aux eaux de lavages de ce dernier. Pour le séparer, on évapore le tout à siccité et on épuise par l'eau froide. Le résidu est le sel de baryte impur d'un nouvel acide, l'*acide hémimellique*. Décomposé par l'acide sulfurique, ce sel de baryte fournit le nouvel acide encore mélangé avec de l'acide isopyromellique. On l'en sépare, en ajoutant à la solution aqueuse concentrée de l'acide chlorhydrique. L'acide hémimellique se dépose alors en belles aiguilles incolores.

Acide hémimellique, $C^9O^6H^6$. — C'est un acide tricarbonique de la benzine, $C^6H^3(CO^2H)^3$. Il est isomérique avec l'acide tri-

mésique. Il commence à fondre à 185 degrés environ, mais une portion reste encore solide au delà de cette température : l'acide se décompose pendant la fusion ; il se dégage de l'acide benzoïque et de l'anhydride phtalique qui se sublime en longues aiguilles, lorsque l'opération s'exécute dans une cornue.

L'acide hémimellique est peu soluble dans l'eau dont il se sépare lentement, par cristallisation, à la différence de l'acide phtalique peu soluble aussi, mais qui se sépare rapidement de sa solution aqueuse. L'acide chlorhydrique le précipite en aiguilles de sa solution aqueuse. Il se dissout difficilement dans l'acide sulfurique étendu, facilement dans l'acide sulfurique concentré, comme tous les acides aromatiques.

Son sel ammoniacal est très-soluble dans l'eau et se dépose, par l'évaporation, en cristaux rayonnés. L'acide très-étendu n'est pas précipité par l'eau du baryte ; l'acide concentré donne un précipité, propriété qui le distingue de l'acide phtalique. Le sel ammoniacal est précipité par le chlorure de baryum en aiguilles microscopiques qui est l'hémimellate de baryum neutre

$$2(C^9H^3O^6)Ba^3 + 5H^2O.$$

L'acétate de plomb forme dans la solution de l'acide hémimellique un précipité floconneux. Le nitrate d'argent en excès donne de même un précipité floconneux qui se dissout à chaud et cristallise par le refroidissement ; il renferme $C^9H^3Ag^3O^6$.

Acide pyromellique, $C^{10}H^6O^8 = C^6H^2(CO^2H)^4$. — Ce corps a été découvert par Erdmann. Gerhardt a reconnu le premier sa vraie composition. Il prend naissance par la distillation de l'acide mellique, en vertu d'une réaction exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^6O^{12}}_{\text{Acide mellique.}} = 2CO^2 + 2H^2O + \underbrace{C^{10}H^2O^6}_{\text{Anhydride pyromellique.}}$$

Pour le préparer, il convient d'employer le procédé indiqué par Erdmann et qui consiste à distiller, par petites portions, du mellate de sodium avec de l'acide sulfurique. L'acide pyromellique montre une grande ressemblance avec l'acide phtalique et diffère de ses isomères les acides préhnitique et mellophanique par la

facilité plus grande avec laquelle ses dérivés cristallisent. Par la distillation, il donne un anhydride qui se prend immédiatement en cristaux volumineux. Le chlorure et l'éther se présentent, de même, sous forme de beaux cristaux. Pour obtenir le chlorure on chauffe l'acide, pendant quelque temps, avec un léger excès de perchlorure de phosphore, jusqu'à ce que tout soit dissous. On chasse l'oxychlorure et le perchlorure, en chauffant au milieu d'un courant d'air, finalement jusqu'à 180 degrés, et en distillant ensuite le résidu. Le chlorure se prend bientôt en une masse cristalline molle qui finit par devenir dure et cassante. Il se dissout sans altération et facilement dans l'éther pur. Par l'ébullition avec l'eau il se convertit en acide pyromellique. Les corps intermédiaires entre l'acide et le chlorure sont les suivants :

$(C^6H^2(CO^2H)^4$	$C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO\searrow\\CO\nearrow\end{matrix}O\right\}^2$	$C^6H^2\left\{\begin{matrix}(COCl)^2\\CO\searrow\\CO\nearrow\end{matrix}O\right.$	$C^6H^2(COCl)^4$
Acide pyromellique.	Anhydride.	Oxychlorure.	Chlorure.

On obtient l'éther pyromellique, en chauffant le pyromellate d'argent avec de l'iodure d'éthyle à 100 degrés. Il se dépose, de l'alcool, en belles aiguilles courtes et plates. Il est insoluble dans l'eau. Il est fusible à 53 degrés, et se sublime en aiguilles à une plus haute température. Il renferme $C^6H^2(CO^2.C^2H^5)^4$.

L'anhydride pyromellique, $C^{10}H^2O^6$, prend naissance lorsqu'on chauffe l'acide pyromellique vivement; il passe sous forme d'une huile qui se prend vivement en cristaux volumineux. Lorsqu'on le chauffe lentement, cet anhydride se sublime en longues aiguilles. Il se dissout aisément dans l'eau chaude et régénère l'acide beaucoup plus facilement que ne fait l'anhydride phtalique. Il fond à 286 degrés, alors que l'acide pyromellique lui-même commence à fondre à 264 degrés.

Acide hydropyromellique, $C^{10}H^{10}O^8$. — L'acide pyromellique est réduit par l'amalgame de sodium, comme l'acide mellique lui-même, mais plus lentement. Le produit de la réaction est un acide sirupeux, incolore, qui finit par se prendre en une masse cristalline.

L'acide hydropyromellique se forme par l'addition de 4 atomes

d'hydrogène à l'acide pyromellique. Solide, il est hygroscopique sans être déliquescent. Il est très-soluble dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe, il fond, en se boursouflant, en un liquide incolore qui se prend en une masse cristalline très-fusible.

Ses sels offrent la plus grande analogie avec ceux de l'acide hydromellique, à cela près qu'ils sont plus solubles.

Action de l'acide sulfurique sur l'acide hydropyromellique. — Lorsqu'on chauffe doucement l'acide hydropyromellique avec 5 parties d'acide sulfurique concentré, il se produit un abondant dégagement de gaz carbonique et sulfureux; il se sublime, en même temps, une petite quantité d'acide benzoïque, mais nulle trace d'anhydride phtalique. Après le refroidissement, la masse a été étendue d'eau, et la solution a été épuisée par l'éther. Le résidu de l'évaporation de la solution éthérée a été redissous dans l'eau, et la solution aqueuse a été précipitée par l'eau de baryte bouillante. Le précipité, lavé à l'eau bouillante, a été décomposé par l'acide sulfurique en excès, et la liqueur acide a été concentrée. Elle s'est remplie par le refroidissement d'aiguilles groupées en étoiles. On les a fondues, puis épuisées par l'éther. Le résidu insoluble était l'anhydride de l'acide pyromellique. L'éther a dissous un acide tricarbonique, isomérique avec les acides trimésique et hémimellique. C'est l'acide trimellique. Une portion de cet acide est encore contenue dans la solution barytique séparée du précipité dont il vient d'être question. Elle y est mélangée avec de l'isophtalate de baryum qu'on parvient à séparer du trimellate, en évaporant le tout à siccité et épuisant la masse par l'eau froide. L'isophtalate, plus soluble, est ainsi enlevé.

Acide trimellique, $C^9H^6O^6 = C^6H^3(CO^2H)^3$. — Cet acide est assez soluble dans l'eau et dans l'éther. Par l'évaporation lente de sa solution aqueuse, il se dépose en cristaux mamelonnés indistincts. Il fond à 216 degrés. Par une plus forte chaleur, il ne se sublime pas, mais distille en gouttes oléagineuses qui se prennent par le refroidissement en mamelons formés par des aiguilles concentriques. Son sel ammoniacal est très-soluble dans l'eau et cristallise, par l'évaporation, en aiguilles groupées.

Le sel de baryum est peu soluble dans l'eau. Le chlorure de baryum et l'acétate de baryum ne précipitent pas la solution de l'acide. Mais lorsqu'on ajoute du chlorure de baryum à une solu-

tion pas trop étendue du sel ammoniacal, le trimellate de baryum cristallise au bout de quelque temps en mamelons. Lorsqu'on chauffe l'eau mère, il s'en dépose une nouvelle quantité en petits mamelons. La composition du sel ainsi déposé à chaud est exprimée par la formule

$$(C^6H^3O^6)^2Ba^3 + 3H^2O.$$

D'après ce qui précède, la décomposition de l'acide hydropyromellique par l'acide sulfurique peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{10}H^{10}O^8}_{\text{Acide hydropyromellique.}} + 2SO^4H^2 - 4H^2O - 2SO^2 = \begin{cases} C^{10}H^6O^8, \text{ acide pyromellique.} \\ C^9H^6O^6 + CO^2, \text{ acide trimellique.} \\ C^8H^6O^4 + 2CO^2, \text{ acide isophtalique.} \end{cases}$$

Acide isohydromellique, $C^{12}H^{12}O^{12}$. — Lorsqu'on chauffe l'acide hydromellique pendant plusieurs heures à 160 degrés, avec son volume d'acide chlorhydrique, dans lequel il se dissout aisément, on trouve, après le refroidissement dans le tube, une abondante cristallisation de petites aiguilles courtes et épaisses. Ces cristaux se dissolvent aisément dans l'eau, et cette solution concentrée est précipitée par l'acide chlorhydrique. L'eau mère acide en laisse déposer, à la longue, de nouvelles quantités. La composition du nouvel acide répond à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$. C'est donc un isomère de l'acide hydromellique, lequel a éprouvé une transformation moléculaire sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Il éprouve même cette transformation spontanément, à la longue.

L'acide isohydromellique est très-soluble dans l'eau et se dépose de ce liquide, par l'évaporation, en prismes quadrilatères assez volumineux, d'une saveur acide faible et qui ne renferment pas d'eau de cristallisation. Il ne montre pas la tendance de l'acide hydromellique à rester longtemps sirupeux, mais se dépose immédiatement à l'état cristallin de sa solution aqueuse. Lorsqu'on le chauffe, il fond et donne, à la distillation, une petite quantité d'eau acide, en laissant un charbon volumineux. Chauffé avec la chaux, il ne donne qu'une petite quantité de gouttes oléagineuses.

Il est d'une stabilité remarquable. L'acide chlorhydrique fumant ne l'altère pas à 300 degrés. A 350 degrés, une partie seulement est attaquée, avec dégagement de gaz et formation d'un acide soluble dans l'acide chlorhydrique et restant, après l'évaporation, sous forme d'un vernis. Un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant est sans action sur l'acide isohydromellique. Le permanganate le détruit lentement; un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium l'attaque vivement avec dégagement de gaz carbonique, formation d'acide acétique et d'une petite quantité d'un acide cristallin, semblable à l'acide trimésique.

L'acide isohydromellique forme, avec l'ammoniaque, un sel qui cristallise à la longue en mamelons ou houppes analogues à la wawellite. Avec l'acétate de baryum, il donne un précipité floconneux soluble dans une petite quantité d'acide acétique; avec l'acétate de plomb, un précipité très-peu soluble dans l'eau, et même peu soluble dans l'acide acétique étendu et bouillant. Ce sel renferme $C^{12}H^{6}O^{12}Pb^{3}$.

Le sel d'argent est un précipité grenu, soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque.

Par l'action de l'iodure de méthyle sur le sel d'argent, on obtient l'isohydromellate de méthyle, $C^{6}H^{6}(CO^{2}.CH^{3})^{6}$. Il cristallise en aiguilles fusibles à 125 degrés, insolubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool.

Action de l'acide sulfurique sur l'acide isohydromellique. — Cet acide se comporte avec l'acide sulfurique comme son isomère l'acide hydromellique; seulement la température où la décomposition commence est un peu plus élevée. Les produits de la réaction sont l'acide isopyromellique (préhnitique, p. 102) et l'acide trimésique, c'est-à-dire les mêmes que ceux qui résultent de la décomposition de l'acide hydromellique dans les mêmes circonstances.

Action du brome sur l'acide hydromellique. — Le brome agit très-lentement, à 100 degrés, sur une solution aqueuse d'acide hydromellique. Mais, à la longue, le brome disparaît. En ouvrant les tubes, on constate un fort dégagement de gaz. Le résidu de l'évaporation renferme une quantité notable d'acide hydromellique non altéré, ainsi qu'un acide bromé qui paraît être un mé-

2 atomes d'hydrogène. La foumule suivante exprime cette constitution de l'acide tétrahydrophtalique :

```
        H²
        C
      /   \
  H²C       C-CO²H
   |        ||
  H²C       C-CO²H
      \   /
        C
        H²
```

Lorsqu'on ajoute du brome à sa solution aqueuse, il se forme de l'*acide bromomalophtalique*, $C^8H^{10}Br(OH)O^4$. Cet acide cristallise en croûtes blanches et dures. Il offre la même relation avec l'acide tétrahydrophtalique que l'acide bromomalique avec l'acide maléique :

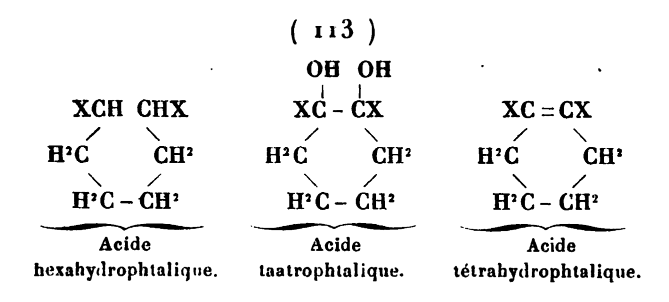
$$\underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide maléique.}} + BrOH = \underbrace{C^4H^4Br(OH)O^4}_{\text{Acide bromomalique.}}$$

$$\underbrace{C^8H^{10}O^4}_{\text{Acide tétrahydrophtalique.}} + BrOH = \underbrace{C^8H^{10}Br(OH)O^4}_{\text{Acide bromomalophtalique.}}$$

Cet acide bromé est très-soluble dans l'eau; lorsqu'on le chauffe avec l'eau de baryte, il se forme le sel de baryum de l'acide *tartrophtalique*, $C^8H^{10}(OH)^2O^4$. Ce dernier acide est bibasique, très-soluble dans l'eau et cristallise en beaux prismes.

On voit, par ce qui précède, que l'acide hexahydrophtalique forme des dérivés analogues à ceux de l'acide succinique, et que la constititution des deux séries, reliées par un mode particulier d'homologie, est représentée par les formules suivantes, dans lesquelles X représente le carboxyle CO^2H :

$$\underbrace{XCH^2-CH^2X}_{\text{Acide succinique.}} \qquad \underbrace{\overset{OH}{\overset{|}{XCH}}-\overset{OH}{\overset{|}{CHX}}}_{\text{Acide tartrique.}} \qquad \underbrace{XCH=CHX}_{\text{Acide maléique.}}$$



SUR L'ACIDE FLUOBENZOIQUE ET LA FLUOBENZINE;

PAR MM. R. SCHMITT ET H. VON GEHREN (1).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

L'auteur décrit dans cette Note des dérivés de l'acide benzoïque et de la benzine, par substitution du fluor à l'hydrogène. Ces nouveaux corps ont été obtenus avec l'acide diazoamidobenzoïque, $C^{14}H^{11}Az^3O^4$.

L'acide fluorhydrique décompose l'acide diazoamidobenzoïque, comme le font les acides chlorhydrique et iodhydrique : il se forme de l'acide fluobenzoïque, de l'acide hydrofluoamidobenzoïque, et il se dégage de l'azote :

$$\underbrace{C^{14}H^{11}Az^3O^4}_{\text{Acide diazoamidobenzoïque.}} + HFl = \underbrace{C^7H^5FlO^2}_{\text{Acide fluobenzoïque.}} + \underbrace{C^7H^7AzO^2HFl}_{\text{Acide hydrofluoamidobenzoïque.}} + Az^2.$$

Le mélange d'acide fluorhydrique et d'acide diazoamidobenzoïque a été chauffé doucement dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'il fût devenu liquide et que le dégagement d'azote eût cessé. Par le refroidissement, l'acide fluobenzoïque a cristallisé : on l'a purifié par un traitement au charbon animal, par cristallisation dans l'eau et finalement par dissolution dans l'éther, qui laisse l'acide hydrofluoamidobenzoïque.

---

(1) *Zeitschrift für Chemie* [2], t. VII, p. 65.

L'acide fluobenzoïque cristallise en prismes rhomboïdaux, incolores, très-semblables à ceux que forme l'acide benzoïque. Il se volatilise facilement à 100 degrés et fond à 182 degrés pour se solidifier de nouveau à 170 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther. Il possède une forte réaction acide et chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins. Il ne corrode pas le verre. Il se dissout sans décomposition dans l'acide sulfurique concentré et forme avec l'acide nitrique de l'acide *nitrofluobenzoïque*.

L'acide fluobenzoïque forme avec les métaux des sels neutres qui cristallisent facilement de leurs solutions aqueuses. Le *sel d'argent*, $C^6H^4Fl.CO^2Ag$, préparé par précipitation du sel d'ammonium avec le nitrate d'argent et par cristallisation dans l'eau, forme des lamelles jaunes. Le *sel de calcium*, $(C^6H^4Fl.CO^2)^2Ca'' + 3H^2O$, s'obtient directement en neutralisant l'acide avec du carbonate de calcium. Il cristallise en longs prismes. Le *sel de baryum*, $(C^6H^4Fl.CO^2)^2Ba'' + 4H^2O$, a été préparé comme le sel de calcium. Le *fluobenzoate d'éthyle* a été obteuu en saturant par le gaz chlorhydrique une solution alcoolique d'acide fluobenzoïque. Il cristallise et est volatil sans décomposition. Il a été impossible de doser exactement le fluor dans ces composés.

Lorsqu'on distille le fluobenzoate de calcium avec 4,3 fois son poids de chaux éteinte, il est décomposé avec formation de *fluobenzine* (fluorure de phényle). Après purification par distillation fractionnée, le produit se solidifie en une masse lamellaire. La fluobenzine, C^6H^5Fl, fond à 40 degrés, bout de 180 à 183 degrés. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3,476. Elle est insoluble dans l'eau et se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther. Son odeur est analogue à celle de la benzine. Elle brûle avec une flamme fuligineuse.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LA MORPHINE;

Par M. A. MATTHIESSEN [1].

(Extrait par M. Ad. Wurtz.)

L'auteur a chauffé la morphine pendant deux à trois heures de 140 à 150 degrés avec un grand excès d'acide chlorhydrique. En ouvrant les tubes il n'a remarqué aucun dégagement de gaz; il ne s'est pas formé de chlorure de méthyle. La morphine s'est trouvée convertie en une nouvelle base. Pour isoler cette dernière on dissout dans l'eau le contenu du tube, on précipite par un excès de bicarbonate de soude et l'on épuise le précipité par l'éther ou le chloroforme. La nouvelle base se dissout dans l'un ou l'autre véhicule : la morphine y est insoluble comme on sait. En agitant la solution avec une très-petite quantité d'acide chlorhydrique concentré, on voit les parois du vase se couvrir de cristaux du chlorhydrate de la nouvelle base. On les lave avec une petite quantité d'eau froide, où ils sont peu solubles, et on les dissout dans l'eau bouillante. Les cristaux qui se déposent sont anhydres, après dessiccation par l'acide sulfurique et possèdent la composition $C^{17}H^{17}AzO^2, HCl$. Le bicarbonate de soude précipite, de la solution aqueuse, la base elle-même, sous forme d'une masse non cristalline, d'un blanc de neige. Exposé à l'air, ce corps verdit rapidement à la surface, propriété qui rend très-difficile la préparation de la base à l'état de pureté. L'auteur nomme cette base *apomorphine* : elle résulte de la déshydratation de la morphine :

$$\underbrace{C^{17}H^{19}AzO^3}_{\text{Morphine}} = H^2O + \underbrace{C^{17}H^{17}AzO^2}_{\text{Apomorphine.}}$$

Le chlorhydrate lui-même verdit à l'air lorsqu'il est humide, ou lorsqu'on le chauffe. Cette coloration est accompagnée d'une augmentation de poids et est liée sans aucun doute à une oxyda-

(1) *Proceedings of the Royal Society*; 10 juin 1869. — *Chemical News*, t. XIX, p. 289.

tion. La matière verte formée dans ces circonstances se dissout partiellement dans l'eau et dans l'alcool, avec une belle couleur vert-émeraude, dans l'éther avec une magnifique couleur pourpre, dans le chloroforme avec une belle couleur violètte. L'action physiologique de l'apomorphine est très-différente de celle de la morphine. Un décigramme de cette matière pris à l'intérieur, ou administré par la méthode sous-cutanée, produit, au bout de quatre à dix minutes, des vomissements, puis des phénomènes très-marqués de dépression. Ces symptomes s'évanouissent rapidement et ne laissent aucune suite fâcheuse.

SUR LA THÉORIE DE QUELQUES PHÉNOMÈMES D'INTERFÉRENCE;

PAR M. MASCART.

I.

Les anneaux colorés de Newton sont dus à l'interférence des rayons réfléchis aux deux surfaces d'une lame mince, rayons entre lesquels ces deux réflexions établissent une certaine différence de marche, qui dépend de l'épaisseur de la lame et de la direction de la lumière. Les anneaux présentent cette circonstance remarquable, qu'ils paraissent exister sur la lame elle-même; leur forme dépend de la manière dont varie l'épaisseur de la lame en ses différents points, et si l'observation était faite de façon que tous les rayons réfléchis fussent sensiblement parallèles, les anneaux représenteraient exactement les courbes d'égales épaisseurs. Cette localisation des anneaux sur la lame tient à ce que les différents systèmes de rayons, qui produisent une différence de marche déterminée, ne peuvent s'être réfléchis que sur les différents points qui correspondent à une épaisseur convenable, et tout se passe comme si, pour chaque position de l'œil de l'observateur, la lame

mince était recouverte d'une peinture représentant un système d'anneaux particulier. On n'aperçoit ces anneaux avec la lumière blanche que si la lame est très-mince, mais M. Fizeau a montré qu'en employant de la lumière homogène on peut les obtenir avec des lames assez épaisses pour établir, entre les rayons qui interfèrent, une différence de marche de plus de 50000 longueurs d'ondulation ([1]).

L'observation des franges ainsi produites est le procédé le plus délicat que l'on puisse employer pour constater si les deux faces d'une lame sont exactement parallèles et de combien elles s'écartent de cette condition en chaque point. On sait aussi quel parti M. Fizeau a su en tirer pour l'étude de la dilatation des corps et de leurs indices de réfraction.

Si la lame a ses deux faces planes et rigoureusement parallèles, elle ne produit pas de franges dans les conditions ordinaires; mais si on l'observe en accommodant l'œil de manière à voir nettement à l'infini, ou bien si l'on reçoit la lumière réfléchie sur une lentille convergente, il se produit sur la rétine de l'observateur dans le premier cas, ou dans le plan focal principal de la lentille dans le second cas, une série d'anneaux circulaires plus ou moins incomplets, suivant les conditions de l'expérience. Ces anneaux sont dus à l'interférence de rayons parallèles, ou d'ondes planes dont les vibrations sont amenées à concourir en un même point. La considération des ondes planes permet d'expliquer facilement les anneaux qui se manifestent dans les conditions qu'on vient d'indiquer, ainsi qu'un certain nombre d'autres phénomènes que je vais passer en revue, dont les uns sont connus depuis longtemps, et dont les autres ne me paraissent pas avoir été signalés. Il n'y a d'ailleurs aucune idée théorique nouvelle dans tout ce qui va suivre; c'est l'application à certains phénomènes d'interférence ordinaire des méthodes

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. LXVI, p. 429.

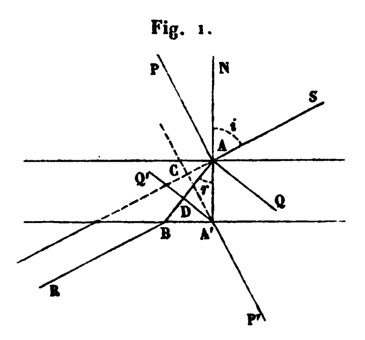
de calcul employées pour les phénomènes de diffraction à grande distance, et de polarisation chromatique dans la lumière convergente ou divergente.

II. — Anneaux de réfraction.

L'un des cas les plus simples, au point de vue de la théorie, est celui où l'on fait interférer des rayons qui ont traversé une lame réfringente à faces parallèles, avec d'autres qui ne l'ont pas traversée.

Supposons qu'une lame réfringente AA′ (*fig.* 1), d'épais-

Fig. 1.



seur e, soit frappée par un faisceau de rayons parallèles à la direction SA, ou, ce qui revient au même, par des ondes planes parallèles à AP. Une onde incidente AP donne lieu à une onde réfractée AQ perpendiculaire au rayon réfracté, laquelle reproduit à la sortie une onde plane A′P′ parallèle à la première. Le retard θ de cette onde A′P′, sur une autre qui n'a pas traversé la lame, est la différence des temps employés par la lumière pour parcourir le chemin AD dans le milieu réfringent, avec la vitesse U, et le chemin AC dans l'air avec la vitesse V, c'est-à-dire

$$\theta = \frac{AD}{U} - \frac{AC}{V},$$

ou bien, en désignant par i l'angle d'incidence, r l'angle de réfraction correspondant et n l'indice de réfraction, lequel est égal à $\frac{V}{U}$,

$$\theta = \frac{AA' \cos r}{U} - \frac{AA' \cos i}{V} = \frac{AA'}{V}(n \cos r - \cos i).$$

Ce retard équivaut à celui que produirait une certaine différence de marche Δ dans le vide ou dans l'air, et, en appelant λ la longueur d'onde de la lumière employée et m un nombre quelconque, on peut écrire

$$(1) \qquad \Delta = V\theta = e(n \cos r - \cos i) = m\frac{\lambda}{2}.$$

Les vibrations des deux systèmes d'ondes s'ajouteront ou se retrancheront suivant que le nombre m sera pair ou impair; l'interférence sera même complète si l'on néglige la variation d'intensité des rayons qui ont traversé la lame réfringente. En menant par le centre optique de la lentille d'observation, ou plus exactement par le second point nodal, une droite normale aux ondes considérées, on déterminera, par l'intersection de cette droite avec le plan focal, le point où se produira l'intensité correspondant à la combinaison des vibrations. Si la lumière provient d'une source ayant un grand diamètre apparent, on pourra la considérer comme formée d'une série d'ondes planes parallèles à toutes les directions. Pour toutes celles qui auront le même angle d'incidence, la différence de marche sera la même et les normales correspondantes menées par le second point nodal de la lentille formeront un cône circulaire droit, qui déterminera, dans le plan focal principal, un cercle ayant pour centre le pied de la normale à la lame menée par le même point.

Le point central correspondra aux rayons normaux à la lame, pour lesquels l'angle d'incidence est nul, ce qui

donne, en mettant l'indice o aux termes relatifs à cette normale,

(2) $$\Delta_0 = e(n-1) = m_0 \frac{\lambda}{2}.$$

Le rayon ρ de l'anneau d'ordre m, relatif à l'angle d'incidence i, aura pour expression

(3) $$\rho = f \tang i,$$

f désignant la longueur focale de la lentille.

La formule (1) peut être vérifiée directement, comme on le verra plus loin; mais, si l'on se borne aux rayons peu écartés de la normale et si l'épaisseur de la lame est assez grande pour produire, entre ces limites, des changements notables dans les différences de marche, on pourra représenter la loi des premiers anneaux par des formules plus simples. On obtient alors, en négligeant les puissances de l'angle d'incidence supérieure à la seconde,

$$\Delta = e\left(n - 1 - \frac{nr^2}{2} + \frac{i^2}{2}\right) = e\left(n - 1 + \frac{i^2}{2}\frac{n-1}{n}\right),$$

$$\Delta - \Delta_0 = (m - m_0)\frac{\lambda}{2} = ei^2\frac{n-1}{2n},$$

$$\rho = fi;$$

on en déduit

(4) $$\rho^2 = f^2(m - m_0)\frac{n}{n-1}\frac{\lambda}{e}.$$

On voit que les carrés des rayons des premiers anneaux varient comme les nombres entiers successifs, en raison directe de la longueur d'onde de la lumière et en raison inverse de l'épaisseur de la lame. Ce phénomène présente donc une grande analogie avec les anneaux que produit une lame d'un cristal à un axe taillé perpendiculairement ''axe, ou plutôt avec les ellipses d'Ohm, que l'on obtient

en superposant deux lames identiques d'un cristal à un axe, dont les sections principales coïncident sans que les axes soient parallèles. Dans ce dernier cas, comme dans celui qui nous occupe, il est nécessaire d'employer de la lumière homogène, parce que la différence de marche n'est pas nulle pour la frange centrale.

On réalise l'expérience à l'aide du réfractomètre interférentiel de M. Jamin ([1]) dont les lames sont rendues bien parallèles. Sur le trajet de l'un des faisceaux, on place une lame réfringente, à faces aussi parallèles que possible, et l'on observe l'une des images latérales que fournit cet appareil, soit directement, en s'accommodant pour la vision éloignée, soit avec une lunette astronomique pointée sur l'infini. Si la lame est mince, on voit très-peu d'anneaux, parce qu'il n'entre dans la lunette que des rayons peu inclinés les uns sur les autres; si la lame est plus épaisse, on en aperçoit davantage, mais ils sont de plus en plus confus, parce que la frange centrale correspond déjà à une grande différence de marche, et que la lumière employée n'est jamais rigoureusement homogène. La source de lumière qui m'a toujours le mieux réussi est celle qu'on obtient en plaçant un peu de phosphate de soude sur le bord de la flamme d'un bec de Bunsen brûlant sans éclat. Il peut arriver, sans doute, que les anneaux correspondent à une de ces périodes de trouble que M. Fizeau ([2]) a signalées dans les phénomènes d'interférence que l'on produit à l'aide des flammes colorées par les sels de soude; mais, cette circonstance défavorable ne peut se présenter que d'une manière exceptionnelle, et il arrive très-rarement qu'une lame bien travaillée ne fournisse pas d'anneaux.

Il est important que les lames aient une épaisseur très-sensiblement constante, sans quoi la différence de marche

---

([1]) *Cours de physique de l'École polytechnique*, t. III, p. 544.
([2]) Mémoire cité.

serait modifiée d'une manière irrégulière par les petites variations d'épaisseur et les franges disparaîtraient. On étudie les lames par la méthode des anneaux de Newton, on marque les régions les plus avantageuses, et l'on diaphragme la lunette d'observation de manière à ne recevoir que des rayons qui ont traversé la lame sur une petite étendue : le phénomène est alors d'une très-grande pureté. J'ai répété cette expérience avec des lames de diverses épaisseurs, et en particulier avec une lame de crown de 28 millimètres, pour laquelle la frange centrale correspondait à une différence de marche de plus de 24000 longueurs d'onde.

Pour vérifier les lois énoncées plus haut, la lunette d'observation portait un réticule et était fixée d'une manière invariable; la lame était placée sur une plate-forme que l'on faisait tourner à l'aide d'une alidade à crémaillère marchant sur un cercle gradué. On pouvait ainsi amener les anneaux successivement sur la croisée des fils du réticule, les compter un à un et mesurer leurs dimensions angulaires. L'angle d'incidence relatif à un anneau, ou la déviation, était donné par la demi-différence des lectures correspondant aux deux bords de cet anneau, et la direction de la normale à la lame par la moyenne des deux lectures : ce sont ces moyennes que renferme la seconde colonne du tableau suivant.

La division du cercle donnait la minute seulement : c'est une précision bien suffisante pour le genre de vérification que je me proposais. L'ordre des anneaux rapporté dans le tableau est évalué à partir du centre du phénomène; il dépend non pas de la différence de marche absolue, mais de l'excès

$$(m - m_0)\frac{\lambda}{2}.$$

Épaisseur de la lame = 1^{mm},9353.

ORDRE DES ANNEAUX.	MILIEU.	DÉVIATION.
1er anneau obscur............	306°48',5	1°30',5
2e »	306.44,5	2.44,5
10e »	306.45,5	7.22,5
20e »	306.45,5	10.33,5
30e »	306.45	12.57
50e »	306.44,5	16 44,5
80e »	306.44,5	21. 8,5
120e »	306.46,5	25.46,5
180e »		31.12
240e »		35.48
290e »		39. 8

On voit que le milieu de chaque anneau correspond sensiblement, si l'on ne tient pas compte de la mesure relative au premier anneau qui est plus douteuse, à la division 306°45'. On s'est servi de ce nombre pour calculer la déviation dans les trois dernières expériences pour lesquelles on n'a observé qu'un des bords des anneaux.

Avec cette lame, la tache centrale était brillante et large sans affaiblissement de lumière au milieu; on pouvait donc en conclure que la valeur de $\Delta - \Delta_0$ était sensiblement d'une demi-longueur d'onde pour le premier anneau obscur, et par suite de $(2p - 1)\frac{\lambda}{2}$ pour le $p^{ième}$ anneau obscur. La petite erreur que l'on pouvait commettre sur cette appréciation de la frange centrale était sûrement moindre que $\frac{\lambda}{8}$ et devenait insignifiante pour le calcul de l'indice à l'aide d'un anneau très-éloigné. On s'est servi, pour calculer l'indice de réfraction, des formules (1) et (2), qui donnent

$$(5) \qquad \Delta - \Delta_0 = (m - m_0)\frac{\lambda}{2} = e(n\cos r - n + 1 - \cos i).$$

On déduit de là, par une suite de transformations faciles,

$$(6) \qquad n = \frac{a^2 + 4(1 - a)\sin^2\frac{i}{2}}{4\sin^2\frac{i}{2} - 2a},$$

en posant

$$a = \frac{(m - m_0)\lambda}{2e}.$$

Pour appliquer cette formule au $p^{ième}$ anneau obscur, il suffit de remplacer $(m - m_0)$ par $(2p - 1)$, et, comme on sait que la valeur de λ pour la lumière de la soude est $0^{mm},0005888$, on voit que tous les termes qui entrent dans la valeur de n sont connus. On obtient ainsi

A l'aide du 80e anneau...........	$n = 1,52991$,
et à l'aide du 290e anneau	$n = 1,52993$.
Moyenne......	$n = 1,52992$.

On peut maintenant calculer la valeur de m pour chacune des déviations du tableau et en déduire l'ordre de l'anneau obscur correspondant à partir du centre, par la relation

$$2p - 1 = m - m_0,$$

d'où l'on tire

$$p = \frac{m - m_0 + 1}{2}.$$

On trouve ainsi les résultats suivants :

DÉVIATION.	m.	$m - m_0$.	ORDRE DE L'ANNEAU OBSCUR calculé.	ORDRE DE L'ANNEAU OBSCUR observé.
0° 0′	3483,5	"	"	"
1.30,5	3484,4	0,9	0,95	1
2.44,5	3486,2	2,7	1,85	2
7.22,5	3502,4	18,9	9,95	10
10.33,5	3522,3	38,8	19,9	20
12.57	3542,4	58,9	29,95	30
16.44,5	3582,4	98,9	49,95	50
21. 8,5	3642,5	159	80	80
25.46,5	3722,6	239,1	120,05	120
31.12	3840,3	356,8	178,9	180
35.48	3961,5	478	239,5	240
39. 8	4062,5	579	290	290

Ce tableau montre qu'il y a accord complet entre la théorie et l'expérience et que le phénomène permet de calculer avec un très-grande précision l'indice de réfraction d'une lame mince; il suffit pour cela de choisir un anneau qui correspond à une grande déviation, afin que l'erreur commise sur l'appréciation de la frange centrale n'ait pas grande influence sur les calculs.

On peut remarquer aussi que si le milieu est, comme nous l'avons supposé, une frange brillante, la valeur de m_0 doit être un nombre pair; il faudrait pour cela ajouter une demi-unité au nombre 3483,5 du tableau. Il est possible en effet que la frange centrale ne corresponde pas exactement à un nombre pair de demi-longueurs d'onde, mais on ne peut rien conclure du calcul, parce que l'expérience n'a pas été faite avec un degré de précision suffisant pour que l'on puisse affirmer l'exactitude du dernier chiffre. Les seules valeurs qui soient bien déterminées sont les différences $m - m_0$ qui correspondent aux anneaux successifs.

J'ai désigné les franges ainsi obtenues par le nom d'an-

neaux de *réfraction*, pour les distinguer de ceux que je vais décrire. La différence de marche y est produite en effet par le retard qu'éprouve l'un des rayons interférents en traversant un milieu réfringent; c'est la même cause qui donne lieu aux spectres cannelés de Talbot et de Brewster.

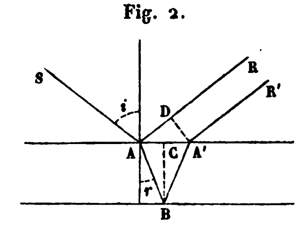
III. — Anneaux de réflexion.

On obtient un autre système d'anneaux en observant de la même manière la lumière réfléchie sur les deux faces d'une lame à faces parallèles.

La différence de marche de deux ondes planes réfléchies sur les deux faces de la lame est la même que celle de deux rayons AR, A'R' (*fig.* 2), issus d'un même rayon incident SA, c'est-à-dire

$$2n\,AB - AD = 2n\frac{e}{\cos r} - 2e\tang r \sin i$$
$$= 2n\frac{e}{\cos r}(1 - \sin^2 r) = 2ne\cos r.$$

Fig. 2.



En réalité, il faut ajouter $\frac{\lambda}{2}$ à cette différence de marche, à cause de la perte d'une demi-longueur d'onde qui a lieu dans l'une des réflexions; on a donc

$$(7)\qquad \Delta = 2ne\cos r + \frac{\lambda}{2} = m\frac{\lambda}{2}.$$

Il se produira dans le plan focal principal de la lentille d'observation un anneau circulaire de l'ordre m, et le rayon

de cet anneau sera encore donné par la relation (3). Les franges obscures seront sensiblement noires, comme dans les anneaux de Newton, bien que la théorie des réflexions multiples de Poisson ne soit pas absolument applicable avec des lames un peu épaisses et de petites dimensions.

Pour les rayons normaux à la lame, on aura

$$\Delta_0 = 2ne + \frac{\lambda}{2} = m_0 \frac{\lambda}{2};$$

on en déduit

$$(8) \qquad \Delta_0 - \Delta = 2ne(1 - \cos r) = (m_0 - m)\frac{\lambda}{2}.$$

Les anneaux sont d'un ordre beaucoup plus élevé que ceux de réfraction, et ils présentent cette particularité remarquable que la valeur de m est d'autant plus faible que l'angle d'incidence correspondant est plus grand. Le minimum a lieu pour l'incidence rasante, qui donne

$$\Delta_1 = 2e\sqrt{n^2 - 1} + \frac{\lambda}{2} = m_1 \frac{\lambda}{2}.$$

Dans les anneaux de réfraction, la distance de deux franges consécutives est d'autant plus petite qu'on s'éloigne davantage du centre du phénomène. Ici, au contraire, les anneaux successifs se resserrent d'abord, pour se dilater ensuite dans le voisinage de l'incidence rasante. On déduit en effet de l'équation (7)

$$-\frac{di}{dm} = \frac{n\lambda}{2e} \cdot \frac{\cos r}{\sin 2i},$$

ce qui montre que, pour une même valeur de $-dm$, la variation correspondante di sera très-grande si l'angle $2i$ est voisin de 180 degrés. On obtiendra la direction qui donne le minimum d'écartement des franges en cherchant le minimum de la fraction $\frac{\cos r}{\sin 2i}$, lequel a lieu pour un angle

d'incidence donné par la formule

$$\sin^2 i = n^2 - n\sqrt{n^2 - 1};$$

la valeur de i correspondante est d'environ 55 degrés pour la lame de crown qui m'a servi à vérifier les lois des anneaux.

Si l'on se borne aux rayons peu écartés de la normale, les formules (8) et (3) peuvent être simplifiées; on en déduit alors, pour représenter la loi des premiers anneaux, les expressions

$$(m_0 - m)\frac{\lambda}{2} = 2ne\frac{r^2}{2} = e\frac{i^2}{n},$$

(9) $$\rho^2 = f^2(m_0 - m)\frac{n}{2}\frac{\lambda}{e}.$$

Cette loi ne diffère de celle des anneaux précédents (4) que par la manière dont elle renferme l'indice de réfraction.

Le moyen le plus simple de faire l'expérience est de placer la flamme d'une lampe monochromatique entre la lame et l'œil, de façon que les rayons soient réfléchis dans le voisinage de la normale; on aperçoit alors, en s'accommodant pour la vision éloignée, des franges courbes en forme d'arcs de circonférence dont le centre paraît être sur la flamme elle-même. C'est par ce procédé que Haidinger [1] les a observées le premier avec une lame de mica, mais sans en donner la véritable explication. Si l'on tient la lame à une grande distance de l'œil, les anneaux paraissent s'élargir, bien qu'ils sous-tendent les mêmes angles, parce qu'on n'en voit qu'un plus petit nombre dans l'étendue de la lame; l'accommodation de l'œil change peu quand on vise alternativement les anneaux et le verre; on peut donc les croire superposés et attribuer la production

---

[1] *Répertoire d'optique moderne*, par M. l'abbé Moigno, p. 1470.

des franges aux variations d'épaisseur, comme dans les anneaux de Newton.

Si l'on veut apercevoir les anneaux complets, il suffit de les observer au travers d'une glace transparente qui réfléchit vers la lame la lumière d'une lampe monochromatique placée latéralement. Il y a tout avantage à mettre la glace réfléchissante et la lame très-près de l'œil, pour que les rayons qui interfèrent sur la rétine proviennent d'une étendue très-limitée de la lame et n'aient pas éprouvé de différences de marche irrégulières dues à des variations d'épaisseur; on obtient ainsi de très-beaux anneaux avec des lames médiocrement travaillées.

Les lois de ce phénomène se vérifient comme dans le cas précédent, en observant les franges à l'aide d'une lunette fixe à réticule, et en faisant tourner la lame de manière à amener successivement les différents anneaux en coïncidence avec la croisée des fils. Si la glace transparente était immobile, il faudrait déplacer constamment la source de lumière; mais en posant cette glace avec la lame sur une plate-forme mobile, les rayons doublement réfléchis auront toujours la même direction, de quelque manière que l'on tourne la plate-forme.

J'ai fait ainsi quelques mesures avec la même lame et le même appareil que précédemment. Le centre des anneaux était occupé par une tache brillante, la différence de marche Δ_0 était donc d'un nombre pair de demi-longueurs d'onde, et pour le $p^{ième}$ anneau obscur à partir du milieu, on avait encore

$$m_0 - m = 2p - 1,$$

d'où

$$p = \frac{m_0 - m + 1}{2}.$$

Pour comparer la théorie avec l'expérience, on pourra déterminer la valeur de l'indice de réfraction à l'aide d'un

anneau très-éloigné afin de diminuer l'influence de l'erreur commise sur l'appréciation de la frange centrale. On déduit en effet de la formule (8)

$$(10) \qquad n = \frac{2e}{(m_0 - m)\lambda}\sin^2 i + \frac{(m_0 - m)\lambda}{8e}.$$

Appliquée au 300e anneau obscur du tableau qui suit, cette formule donne $n = 1,52972$, valeur qui diffère peu de celles qu'on a obtenues plus haut. On peut ensuite calculer la valeur de m pour chaque déviation par la formule (7) qui donne

$$m = 4n\frac{e}{\lambda}\cos r + 1,$$

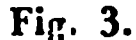
en déduire l'ordre p de l'anneau correspondant et comparer ce résultat avec l'expérience. Les nombres du tableau ont été calculés en prenant pour l'indice de réfraction le nombre 1,52992 dont on s'était servi dans le cas précédent et qui paraît plus exact.

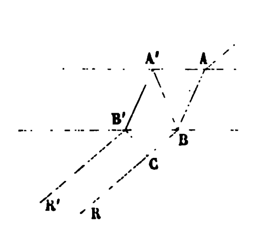
DÉVIATION.	m	$m - m$	ORDRE DE L'ANNEAU OBSCUR calculé.	ORDRE DE L'ANNEAU OBSCUR observé.
0°. 0'	20115,5	//	//	//
0.57,5	20114,3	1,2	1,1	1
1.33	20112,4	3,1	2,05	2
3.50,5	20096,3	19,2	10,1	10
5.28,5	20076,4	39,1	20,05	20
6.45,5	20055,9	59,6	30,3	30
8.44	20016,2	99,3	50,15	50
10.21	19976,4	139,1	70,05	70
11.47	19935,5	180,0	90,5	90
13. 1	19896,3	219,2	110,1	110
14.11	19855,8	259,7	130,35	130
15.46	19795,7	319,8	160,4	160
17.41	19715	400,5	200,75	200
19.50	19614,7	500,8	250,9	250
21.45	19516,6	598,9	299,95	300
22.14	19490,6	624,9	312,95	312,5

L'accord est, cette fois, un peu moins satisfaisant, mais il n'est pas douteux que la loi du phénomène ne soit exactement représentée par la formule. Le petit excès du calcul sur l'observation indique ou que l'indice de réfraction employé est trop faible, ou plutôt que la frange brillante du milieu est déjà un peu en dehors de la normale, ce qui recule tous les anneaux. En outre, la différence de marche atteint plus de 10 000 longueurs d'onde, ce qui resserre beaucoup les anneaux et rend l'observation plus difficile; il suffirait de prendre quelques précautions pour donner aux mesures une plus grande exactitude, cela n'était pas nécessaire pour l'objet que je me proposais.

IV. — Anneaux de transmission.

De même qu'il se produit des anneaux colorés par le passage de la lumière à travers une lame mince d'épaisseur variable, de même aussi on obtient des anneaux circulaires par le passage de la lumière à travers une lame à faces rigoureusement parallèles. L'interférence a lieu entre des rayons tels que SABR, SABA'B'R' dont l'un est réfléchi


Fig. 3.



deux fois en B et en A'. La différence de marche est égale à

$$2n\,A'B - BC,$$

c'est-à-dire à

$$2ne\cos r,$$

comme on l'a trouvé précédemment (7); les franges seront donc encore circulaires et le centre correspondra à la normale à la lame.

Les anneaux ainsi obtenus présentent avec les anneaux de réflexion deux différences importantes : d'abord ils sont plus difficiles à distinguer, parce que les faisceaux qui interfèrent ont subi les mêmes réfractions, et que l'un d'eux s'est en outre réfléchi deux fois sur une lame transparente, ce qui affaiblit beaucoup la lumière ; les anneaux obscurs seront donc comme noyés dans l'éclat général de la lumière transmise ; en second lieu, les deux réflexions supplémentaires que subit l'un des faisceaux n'ajoutent rien à la différence de marche, de sorte que les anneaux seront complémentaires de ceux de réflexion.

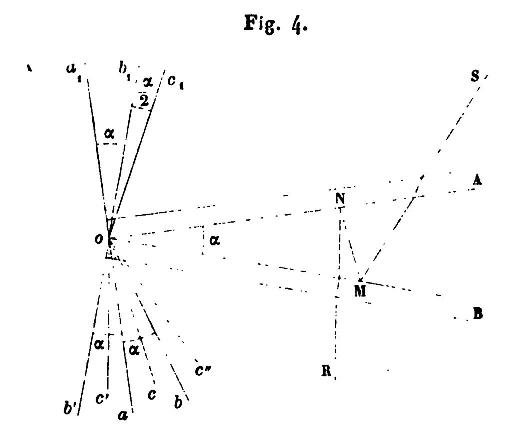
Malgré leur faible éclat, on les aperçoit facilement en déplaçant l'œil ou en tournant la lame de manière à faire remuer les franges, ce qui rend leur différence d'intensité beaucoup plus apparente ; je les ai observés, par exemple, à une faible distance de la normale, avec la lame de crown employée déjà, mais la mesure du phénomène présenterait quelque difficulté.

V. — Appareil de Brewster.

L'appareil imaginé par Brewster pour observer les franges des lames épaisses se compose de deux lames A et B (*fig.* 4), à faces parallèles, de même nature et d'égales épaisseurs, légèrement inclinées l'une sur l'autre. En recevant dans l'œil, accommodé pour la vision éloignée, les rayons tels que SMNR, qui ont subi deux réflexions, on voit, dans une certaine direction, des franges rectilignes parallèles à l'intersection de deux lames et semblables à celles des mi-

roirs de Fresnel; ces franges s'aperçoivent avec la lumière blanche, mais elles ne constituent en réalité qu'une très-petite partie du phénomène complexe qui se produit avec une source de lumière homogène.

Fig. 4.



En effet, considérons la deuxième lame B comme un simple réflecteur transparent destiné à éclairer la première, la deuxième réflexion sur les deux surfaces de la lame A donnera lieu, comme nous l'avons vu, à un système d'anneaux de réflexion dont le milieu correspondra à la normale *oa* à cette lame. La différence de marche Δ, pour l'anneau du $m^{\text{ième}}$ ordre, sera

$$\Delta = 2ne\cos r + \frac{\lambda}{2} = m\frac{\lambda}{2}.$$

De même, les rayons incidents, tels que SM, produisent, par leurs réflexions sur les deux faces de la lame B, un système d'anneaux semblables que l'on pourrait voir dans la direction MN de la lumière réfléchie, mais que l'on aperçoit aussi en se servant de la lame A comme d'un réflecteur. Le milieu de ce deuxième système correspond à la direction *ob* de la normale à la lame B réfléchie par la lame A. Nous ex-

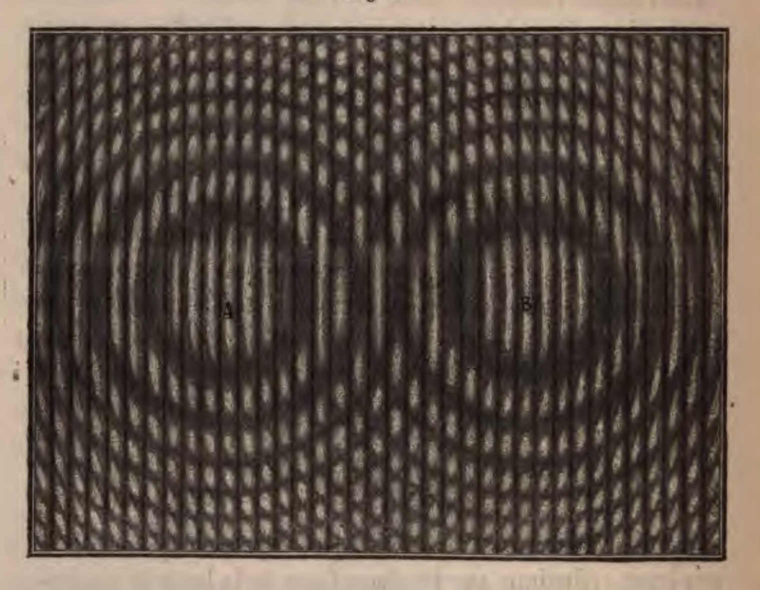
primerons la différence de marche en accentuant les lettres qui se rapportent à la deuxième lame,

$$\Delta' = 2n'e'\cos r' + \frac{\lambda}{2} = m'\frac{\lambda}{2}.$$

Les deux droites *oa* et *ob* font entre elles le même angle α que les deux lames.

Si les lames ont la même épaisseur et le même indice de réfraction, les deux systèmes d'anneaux sont identiques; par leur empiétement réciproque, ils produiraient une sorte de carrelage formé de losanges curvilignes de teintes

Fig. 5.



différentes. Mais, en réalité, le phénomène se complique encore par l'interférence des deux systèmes d'anneaux entre eux, ce qui produit une série de franges sensiblement rectilignes, perpendiculaires à la ligne qui joint les centres des anneaux (*fig.* 5). La différence de marche Δ_1, dont

dépend l'intensité en un point, est égale à la différence des valeurs de Δ et Δ'; on a donc

$$(11)\quad \Delta_1 = \Delta - \Delta' = 2e(\cos r - \cos r') = (m - m')\frac{\lambda}{2} = p\frac{\lambda}{2},$$

ou

$$p = m - m'.$$

Les lignes brillantes qui correspondent à une valeur paire de p passent par les points d'intersection de tous les anneaux brillants entre eux et des anneaux obscurs entre eux, puisque m et m' sont pairs dans le premier cas et impairs dans le second, ce qui donne une différence paire. Ces lignes brillantes sont, non pas continues, mais formées de taches alternativement brillantes et obscures, produites par l'intersection d'anneaux brillants ou obscurs.

Les lignes obscures sont continues et passent par les points d'intersection des anneaux obscurs d'un système avec les anneaux brillants de l'autre, ce qui fait qu'elles ne peuvent être absolument noires.

La frange centrale est déterminée par la condition

$$m = m' \quad \text{ou bien} \quad i = i'.$$

Le faisceau qui la produit est donc également incliné sur les deux lames, c'est-à-dire qu'il est, après la première réflexion, parallèle au plan bissecteur de l'angle obtus qu'elles forment entre elles. A l'émergence, ce faisceau est parallèle à un plan qui fait, avec le même plan bissecteur, l'angle $\frac{\alpha}{2}$, et le milieu de la frange correspond à la bissectrice *oc* de l'angle *aob* (fig. 4).

Pour calculer la distance de ces franges, il suffit de considérer des rayons situés dans un plan perpendiculaire à l'arête des lames; on a alors

$$i' - i = \alpha.$$

Si l'on désigne par δ la distance angulaire d'une frange d'ordre p à la frange centrale, on a aussi

$$i' = \delta + \frac{\alpha}{2}, \quad i = \delta - \frac{\alpha}{2}.$$

En se bornant aux franges voisines du milieu dans le cas où l'angle α est très-petit, on tire de la formule (11)

$$p\frac{\lambda}{2} = 2ne(\cos r - \cos r') = ne(r'^2 - r^2) = \frac{e}{n}(i'^2 - i^2)$$

$$= \frac{e}{n}(i' + i)(i' - i) = \frac{e}{n} 2\delta\alpha,$$

et, par suite,

(12)
$$\delta = \frac{p}{\alpha}\frac{n}{4}\frac{\lambda}{e}.$$

La distance d de cette frange à la frange centrale, dans le plan focal de la lentille d'observation, sera

$$d = f\frac{p}{\alpha}\frac{n}{4}\frac{\lambda}{e}.$$

On voit, par cette formule, que les franges sont équidistantes, et que la distance de deux consécutives est proportionnelle à l'indice de réfraction et à la longueur d'onde de la lumière, en raison inverse de l'angle des lames et de leur épaisseur.

Il est clair qu'on n'a pas besoin de recourir à la théorie des anneaux pour expliquer directement les franges rectilignes; il suffit de remarquer que, si un faisceau se réfléchit sur les deux faces de la lame B, les deux portions de ce faisceau y éprouvent une différence de marche

$$2ne\cos r' + \frac{\lambda}{2},$$

et qu'en se réfléchissant en ordre inverse sur la lame A,

elles prennent une autre différence de marche

$$2ne\cos r + \frac{\lambda}{2};$$

la différence de marche résultante sera donc

$$2ne(\cos r - \cos r').$$

Une circonstance importante à signaler, c'est que la frange centrale correspond à une différence de marche nulle et que sa position est indépendante de la longueur d'onde de la lumière. En se servant de la lumière blanche, on verra donc une frange blanche au milieu d'un système de franges irisées, comme dans l'expérience des miroirs de Fresnel. Toutefois, si l'on examinait ce phénomène avec un spectroscope dont la fente serait perpendiculaire aux franges, on verrait dans le spectre des lignes noires longitudinales correspondant aux franges obscures, et entre ces lignes des bandes lumineuses couvertes de cannelures sombres et brillantes alternant entre elles quand on passerait d'une bande à l'autre : ces cannelures indiqueraient le défaut de continuité des franges brillantes dans la lumière homogène. L'expérience ne peut réussir qu'avec des lames assez minces pour que la différence de marche ne soit pas trop grande ; le parallélisme des faces devient alors très-difficile à réaliser, et je n'ai pas encore rencontré de lames qui m'aient permis d'observer ces spectres remarquables.

On peut remarquer enfin que, dans l'expérience des deux trous d'Young, on obtiendrait exactement les mêmes apparences par l'empiètement et l'interférence des anneaux de diffraction.

Les phénomènes décrits jusqu'ici s'observent dans le faisceau lumineux qui provient d'une double réflexion sur les deux lames et qui fait, avec la direction du faisceau incident, un angle 2α double de l'angle des lames. On est

donc obligé, pour les bien voir, d'employer une source de lumière qui n'ait pas un angle apparent trop grand pour que le faisceau transmis directement n'empiète pas sur le faisceau doublement réfléchi.

L'appareil produit encore plusieurs autres phénomènes, que je vais indiquer brièvement.

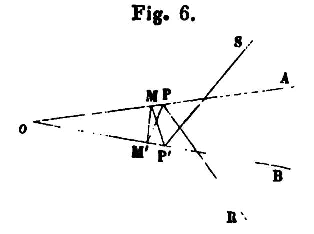
Dans la direction même de la lumière incidente, on voit deux systèmes d'anneaux de transmission produits par les lames A et B. Le centre du premier correspond à la normale *oa* à la première lame (*fig.* 4) ; ce système coïncide donc avec l'un de ceux que nous avons obtenus précédemment, mais il en est le complément. Le centre du deuxième correspond à la normale *ob'* à la lame B. Enfin, ces deux systèmes d'anneaux empiètent l'un sur l'autre et interfèrent entre eux en produisant, suivant la direction *oc'*, des franges rectilignes intermédiaires; dont les lois sont les mêmes que pour les précédentes. La lumière blanche fait tout disparaître, même les franges rectilignes, parce que l'interférence a lieu entre des faisceaux dont l'intensité est trop faible par rapport à l'éclat général. M. Billet ([1]) avait démontré déjà l'existence de ce système de franges rectilignes, et proposé l'emploi de lames légèrement prismatiques pour le dégager du faisceau directement transmis ; mais je ne crois pas que l'expérience soit réalisable de cette manière, parce que le défaut de parallélisme des lames doit rendre toute interférence impossible.

Dans le faisceau doublement réfléchi, on aperçoit encore, avec la lumière blanche, de part et d'autre des franges de Brewster, deux systèmes de franges rectilignes très-pâles. L'un d'eux provient d'un faisceau de rayons tels que SP'MM'PR (*fig.* 6), qui subissent une réflexion avant et une autre après celles qui produisent les différences de marche ; le centre de ce faisceau correspond à la droite *oc''*

([1]) *Traité d'Optique physique*, t. I, p. 157.

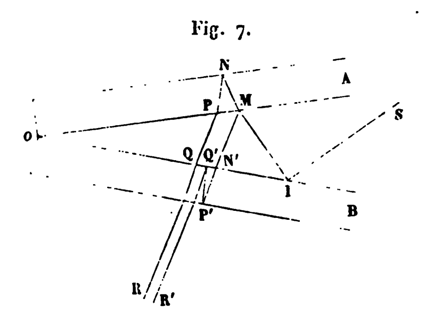
(*fig.* 4), qui fait, avec la droite *oc* l'angle α. L'autre sys-

Fig. 6.



tème est produit par l'interférence de deux faisceaux de rayons tels que SIMNPQR, SIMN'P'Q'R' (*fig.* 7); le milieu correspond à la bissectrice *oc'* (*fig.* 4) des deux normales, et le système coïncide avec celui de la lumière directement transmise. Il en résulte que les trois groupes de franges sont équidistants : chacun d'eux forme, avec le suivant, l'angle α des lames.

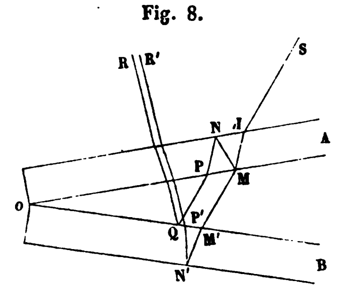
Fig. 7.



Enfin, dans la lumière réfléchie par les lames, on aperçoit d'abord deux systèmes d'anneaux de réflexion dont les milieux correspondent aux normales ob_1 et oa_1 aux deux lames (*fig.* 4); ces deux systèmes ne peuvent interférer ensemble, parce que deux faisceaux parallèles, après les deux réflexions, ne proviennent pas d'un même faisceau incident. Néanmoins, il y a encore interférence entre des faisceaux de rayons tels que SIMNPQR et SIMM'N'P'R' (*fig.* 8), dont la différence de marche provient de l'inégalité *des angles* d'incidence sur les deux lames. Il se produit

ainsi des franges rectilignes dont le milieu correspond à une droite oc_1 (*fig.* 4) qui fait l'angle $\frac{\alpha}{2}$ avec la normale à la lame B, et ces franges se distinguent avec la lumière blanche.

Fig. 8.



Il existe en théorie encore beaucoup d'autres systèmes de franges provenant de réflexions multiples; je me suis borné à signaler ceux qu'il est possible de constater facilement par expérience.

Toutes les considérations qui précèdent paraissent assez évidentes pour n'avoir pas besoin d'être confirmées par des vérifications expérimentales; néanmoins, j'ai fait quelques mesures dont l'accord complet avec la théorie ne peut laisser aucun doute; elles sont résumées dans le tableau suivant.

ANGLES des lames.	DISTANCE ANGULAIRE			P.
	des centres *a* et *b*.	des centres *a* et *b'*.	des franges brillantes successives.	
2°.54′	2°.52′	2°.36′	15′,5	2697
5.50	5.50	"	7,93	2765
8.29	8.29,5	"	5,43	2763

Les nombres de la dernière colonne P sont le produit de

la distance des franges par l'angle des lames exprimé en minutes; on voit que ce produit est constant, au degré d'approximation de l'expérience, et que, par suite, la distance des franges est en raison inverse de l'angle des lames. On peut d'ailleurs calculer ce produit d'après la formule (12), qui donne

$$P = \delta x = \frac{n\lambda}{2e} \frac{1}{(i')^2}.$$

Les lames étaient deux morceaux de celle qui a servi précédemment à la mesure des anneaux, on connaît donc toutes les quantités qui entrent dans cette expression, et on en déduit

$$P = 2750.$$

VI. — Appareil de M. Jamin.

L'appareil de M. Jamin est le même en théorie que celui de Brewster, il en diffère par quelques détails, qui donnent au phénomène beaucoup plus d'éclat et permettent d'en tirer un grand parti au point de vue expérimental. Les lames sont très-épaisses, argentées sur leurs faces extérieures et les angles d'incidence sont voisins de 45 degrés; il en résulte que les franges sont plus lumineuses et que les faisceaux qui interfèrent, isolés l'un de l'autre entre les deux lames, peuvent être modifiés séparément. La différence de marche des deux faisceaux est

$$(13) \qquad 2ne(\cos r - \cos r') = p\frac{\lambda}{2}.$$

La frange centrale a lieu pour $i = i'$, c'est-à-dire que les faisceaux qui satisfont à cette condition sont, entre les deux lames, parallèles au plan bissecteur de l'angle obtus qu'elles forment entre elles. Après la deuxième réflexion, ces rayons sont donc parallèles à un plan qui passe par l'arête d'in-

tersection des lames, et qui fait avec le plan bissecteur précédent un angle égal à l'angle des lames.

Un plan parallèle à ce dernier, mené par le second point nodal de la lentille d'observation, coupera le plan focal principal suivant la frange centrale. Pour que cette frange se trouve dans le faisceau de lumière réfléchie, il faut que l'intersection des lames soit parallèle au plan de réflexion générale; cette intersection devra donc être horizontale dans les conditions expérimentales habituelles où la lumière se réfléchit horizontalement. L'appareil étant ainsi réglé, si l'on fait tourner un peu l'une des lames autour d'un axe vertical, on ne modifie pas sensiblement l'angle qu'elles forment, mais on déplace leur ligne d'intersection; le système de franges n'est pas modifié, mais il s'élève ou s'abaisse. Si, au contraire, on fait basculer une des lames autour d'un axe horizontal, les franges restent en place, mais se resserrent ou se dilatent. Toutes ces circonstances ont été bien indiquées par M. Jamin.

Il se produit dans cet appareil trois images de la source; l'une provient des rayons réfléchis sur les deux faces argentées des lames, elle est très-brillante; les deux autres proviennent de rayons qui n'ont subi qu'une réflexion métallique sur l'une ou l'autre des deux lames, elles sont situées de part et d'autre de la première et plus pâles : c'est dans celle-ci que l'on aperçoit les franges. Si la lentille d'observation est à court foyer ou très-éloignée des images de la source, ces images seront vues nettement en même temps que les franges; c'est une bonne disposition expérimentale.

Pour calculer la distance des franges, on peut se borner à considérer des rayons situés dans un même plan perpendiculaire aux franges. Supposons que le plan bissecteur de l'angle des lames soit vertical, désignons par I l'angle d'incidence et par R l'angle de réfraction du rayon moyen SPP'T (*fig.* 9) qui correspond à la frange centrale, menons les normales PN, P'N' aux deux lames, et considé-

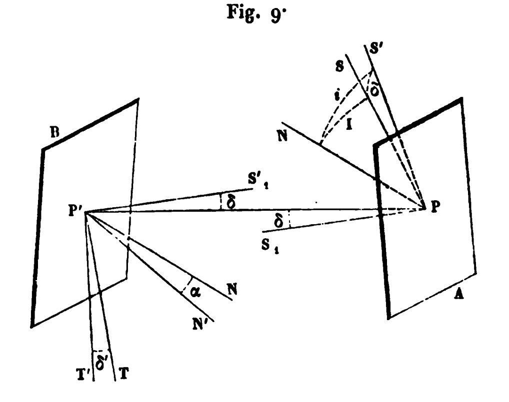
rons un rayon S′P situé dans le plan SPS′ perpendiculaire au premier plan d'incidence SPN et faisant avec la droite SP l'angle δ.

L'angle d'incidence i de ce rayon sera donné par l'équation

(14) $$\cos i = \cos \mathrm{I} \cos \delta.$$

Le rayon réfléchi PS_1 fait aussi l'angle δ avec la droite PP′ et est situé dans un plan $P'PS_1$, perpendiculaire au premier plan de réflexion. Menons les droites P′N et $P'S'_1$ respectivement parallèles aux droites NP et S_1P, désignons

Fig. 9.



par β l'angle du nouveau plan d'incidence $S'_1P'N'$ avec le premier PP′N′, par i' le nouvel angle d'incidence $S'_1P'N'$ et par α l'angle des lames ; on aura

(15) $$\begin{cases} \sin \dfrac{\alpha}{2} = \sin \mathrm{I} \sin \dfrac{\beta}{2}, \\ \cos i' = \cos \mathrm{I} \cos \delta - \sin \mathrm{I} \sin \delta \sin \beta, \end{cases}$$

ou bien, en tenant compte de l'équation (14),

(16) $$\cos i' = \cos i - \sin \mathrm{I} \sin \delta \sin \beta.$$

Le plan $S'_1P'P$ fait avec le plan vertical PP′ l'angle $\dfrac{\alpha}{2}$,

le plan T′P′T fait donc l'angle $\frac{\alpha}{2}$, avec un plan normal aux franges, et la distance angulaire δ' de la frange considérée à la frange centrale, sera donnée par la relation

$$(17) \qquad \cos\delta = \cos\delta' \cos\frac{\alpha}{2}.$$

Les cinq équations de (13) à (17) résolvent complétement le problème.

En réalité, comme l'angle α est très-petit dans l'expérience, ces formules se simplifient et donnent

$$(17)' \qquad \delta' = \delta,$$

$$(15)' \qquad \alpha = \beta \sin I,$$

$$(16)' \qquad \cos i - \cos i' = \alpha\delta.$$

Cette dernière équation peut s'écrire

$$\alpha\delta = 2\sin\tfrac{1}{2}(i' + i)\sin\tfrac{1}{2}(i' - i).$$

On a aussi

$$\sin i' - \sin i = 2\cos\tfrac{1}{2}(i' + i)\sin\tfrac{1}{2}(i' - i),$$

d'où l'on tire

$$\sin i' - \sin i = \alpha\delta \cot\frac{i' + i}{2},$$

ou sensiblement

$$\sin i' - \sin i = \alpha\delta \cot I.$$

D'un autre côté, l'équation (13) peut être transformée de la manière suivante :

$$p\frac{\lambda}{2} = 2e(n\cos r - n\cos r') = \frac{2e}{n}\,\frac{n^2\cos^2 r - n^2\cos^2 r'}{\cos r + \cos r'}$$

$$= \frac{2e}{n}\,\frac{\sin^2 i' - \sin^2 i}{\cos r + \cos r'} = \frac{2e}{n}\,\frac{\sin i' + \sin i}{\cos r' + \cos r}(\sin i' - \sin i),$$

ou, sensiblement,

$$(13)' \qquad \frac{p\lambda}{2} = \frac{2e}{n} \frac{\sin I}{\cos R} (\sin i' - \sin i),$$

ce qui donne, en remplaçant la différence des sinus par leur valeur trouvée plus haut,

$$(18) \qquad \frac{p\lambda}{2} = \frac{2e}{n} \frac{\cos I}{\cos R} \alpha\delta.$$

On en déduit

$$(19) \qquad \delta = \frac{p}{\alpha} \frac{n}{4} \frac{\lambda}{e} \frac{\cos R}{\cos I}.$$

Cette formule ne diffère de la formule (12), qui donne la distance des franges dans l'appareil de Brewster, que par le facteur $\frac{\cos R}{\cos I}$. Dans le cas où l'angle d'incidence est de 45 degrés, ce qui correspond à la disposition habituelle de l'appareil, ce facteur est égal à $\frac{\sqrt{2n^2-1}}{n}$, et la formule devient

$$(19)' \qquad \delta = \frac{p}{\alpha} \frac{\sqrt{2n^2-1}}{4} \frac{\lambda}{e}.$$

L'écart des deux faisceaux intermédiaires aux lames a pour expression

$$\frac{2e}{n} \frac{\sin 2I}{\cos R},$$

il est maximum pour un angle d'incidence donné par l'équation [1]

$$\sin^4 I - 2n^2 \sin^2 I + n^2 = 0,$$

ou

$$\sin^2 I = n^2 - n\sqrt{n^2-1} = n^2\left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{n^2}}\right).$$

[1] Billet, *Traité d'Optique physique*, t. I, p. 162.

Cet angle d'incidence est d'environ 55 degrés pour une lame de crown.

Pour cette disposition, qui donne l'écart maximum, le facteur $\frac{\cos R}{\cos I}$ a pour valeur $\frac{1}{\sin I}$; l'équation qui donne la distance de la $p^{ième}$ frange devient alors

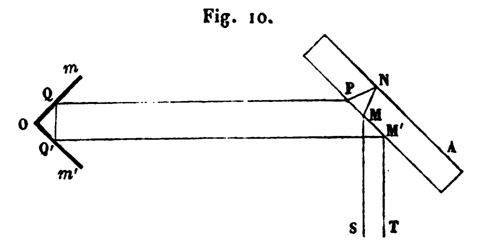
$$(19)'' \qquad \delta = \frac{p}{\alpha} \frac{1}{4\sqrt{1-\sqrt{1-\frac{1}{n^2}}}} \frac{\lambda}{e}.$$

VII. — Appareils a retour des rayons lumineux sur leur direction primitive.

Dans certaines expériences, comme celle de M. Fizeau relative à l'influence produite par le mouvement des corps sur la vitesse de propagation de la lumière [1], on fait interférer des rayons qui ont traversé les mêmes milieux en marchant dans des directions opposées; l'emploi des lames épaisses à faces parallèles convient très-bien pour ce genre de recherches.

M. Jamin a indiqué une disposition très-simple, qui consiste à n'employer qu'une seule lame épaisse, à laquelle on fait revenir les faisceaux par une double réflexion sur deux miroirs plans m et m' à angle droit (*fig.* 10). L'un des faisceaux suit le chemin

Fig. 10.



SMNPQQ'M'T et revient dans la direction primitive;

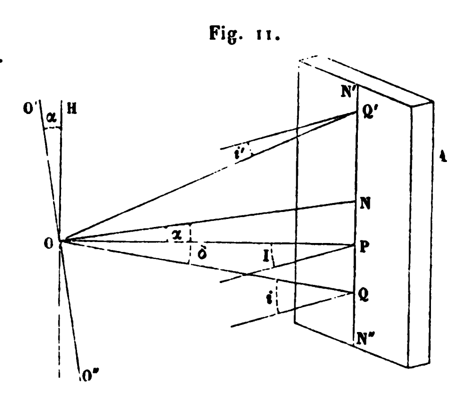
(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVII, p. 385.

l'autre faisceau suit exactement la même route en sens contraire. On se sert en outre d'une lame transparente, qui réfléchit dans une direction convenable la lumière d'une lampe placée latéralement, et à travers laquelle on reçoit les faisceaux qui interfèrent.

Pour trouver la forme des franges qui se produisent dans cet appareil, on peut remarquer d'abord que l'image d'un point, dans un double miroir à angle droit, est son symétrique par rapport à l'arête d'intersection des miroirs. La direction d'un rayon doublement réfléchi est donc la même que si la réflexion avait lieu sur l'arête des miroirs considérée comme une ligne réfléchissante. Il résulte de là que, si l'arête O des miroirs est rigoureusement parallèle à la lame A, tout faisceau de rayon qui émane de la lame sous un certain angle y reviendra sous le même angle, sans production de différence de marche, et par suite sans franges.

Supposons donc que la lame A soit verticale et que l'arête O'O″ fasse un angle α avec la verticale OH (*fig.* 11).

Fig. 11.



Soit N'N″ l'intersection de la lame avec le plan vertical qui passe par l'arête O'O″, et ON la normale à cette arête au point O. Tous les faisceaux perpendiculaires à l'arête retourneront à la lame aux points d'où ils étaient par-

tis, y tomberont sous le même angle, et seront, après la deuxième réflexion, parallèles à un plan qui fait avec l'horizon l'angle α; la direction de la frange centrale sera déterminée par l'intersection de ce plan avec le plan focal principal de la lentille; cette frange sera donc sensiblement horizontale.

On peut déterminer la distance des franges en considérant des rayons situés dans le plan vertical ON′N″. Désignons encore par I l'angle que fait avec la normale à la lame la droite OP perpendiculaire à N′N″, et par R l'angle de réfraction correspondant; soit QOQ′ un rayon qui fait l'angle d'incidence i à la première réflexion en Q, l'angle d'incidence i' en Q′ et l'angle δ avec la droite ON. On aura

$$\cos i = \cos \mathrm{I} \cos(\delta - \alpha),$$
$$\cos i' = \cos \mathrm{I} \cos(\delta + \alpha);$$

d'où

$$\cos i - \cos i' = \cos \mathrm{I}[\cos(\delta - \alpha) - \cos(\delta + \alpha)],$$

ou bien

$$\cos i - \cos i' = 2 \cos \mathrm{I} \sin \delta \sin \alpha.$$

Comme les angles α et δ seront toujours très-petits dans les expériences, on peut écrire

$$\cos i - \cos i' = 2 \cos \mathrm{I}\, \alpha \delta.$$

Cette formule ne diffère de la formule (16)′ que par le facteur 2 cos I; on peut donc, sans reproduire des calculs déjà faits, appliquer l'équation (18) qui résulte de la précédente, au phénomène actuel, en ayant soin d'y introduire ce facteur 2 cos I. On obtient ainsi

$$\frac{p\lambda}{2} = \frac{2e}{n} \frac{2 \cos^2 \mathrm{I}}{\cos \mathrm{R}} \alpha \delta,$$

d'où l'on déduit

(20) $$\delta = \frac{p}{\alpha}\,\frac{n}{8}\,\frac{\lambda}{e}\,\frac{\cos R}{\cos^2 I}.$$

Les deux droites ON et OQ', qui font entre elles l'angle δ, font encore le même angle après la deuxième réflexion, et le plan qui les contient est vertical, c'est-à-dire sensiblement perpendiculaire aux franges; l'angle δ est donc la déviation de la $p^{ième}$ frange.

Si l'angle d'incidence est voisin de 45 degrés, la formule devient

(20)' $$\delta = \frac{p}{\alpha}\,\frac{\sqrt{2n^2-1}}{4\sqrt{2}}\,\frac{\lambda}{e}.$$

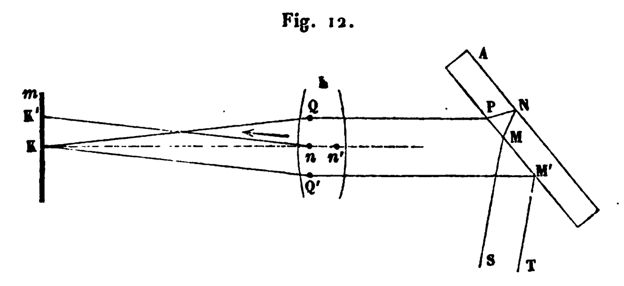
Il résulte de cette discussion que, si l'on fait basculer le système des deux miroirs autour d'un axe horizontal, les franges se dilatent ou se resserrent sans changer de position. L'horizontalité des franges est une preuve que les miroirs sont bien à angle droit; pour la moindre rotation de l'un d'eux autour de l'arête, les franges se courbent et tendent à devenir verticales.

Le phénomène n'est bien pur avec cet appareil que si les miroirs m et m' sont parfaitement plans, et c'est là une grande difficulté expérimentale.

Avant de connaître l'appareil de M. Jamin, j'avais employé la disposition suivante, qui est moins simple, mais qui n'exige pas de miroirs aussi parfaits; elle consiste à substituer aux deux miroirs à angle droit une lunette à miroir, comme celles dont M. Fizeau s'est servi fréquemment dans ses expériences. La *fig.* 12 indique la marche d'un rayon de lumière SMNPQKQ'M'T, lorsque le miroir m est exactement au foyer principal K de l'objectif de la lunette. Dans ce cas, les faisceaux qui interfèrent deux à deux ont suivi exactement le même chemin, et l'on n'observe pas de franges; mais si le miroir m est un

peu en deçà ou au delà du foyer principal, il se produit de belles franges *verticales*, c'est-à-dire perpendiculaires au plan général de réflexion. C'est le contraire de ce qui avait lieu dans les expériences précédentes.

Fig. 12.



En effet, si le miroir *m* est situé au foyer principal et perpendiculaire à l'axe optique de l'objectif L, tous les rayons qui tomberont sur la lentille L, parallèlement à la droite *n* K' dans le sens de la flèche (*n* et *n'* sont les points nodaux de l'objectif), iront converger en K' sur le miroir, et, revenant du même point à l'objectif, ils en sortiront parallèlement à la droite K'*n*, c'est-à-dire à leur direction primitive, de sorte qu'il n'y aura pas de différence de marche et pas d'interférence. Ce résultat est indépendant de la forme du miroir *m*, qui peut être plan ou courbe, pourvu, bien entendu, que le faisceau général de lumière incidente soit formé de rayons peu inclinés les uns sur les autres. La seule différence consiste en ce que, si le miroir *m* était une calotte sphérique ayant pour centre le point *n*, les rayons réfléchis en K' reviendraient tous à l'objectif, tandis que, pour les autres formes du miroir, une partie de ces rayons est rejetée en dehors de l'objectif.

Examinons maintenant le cas où le miroir *m* est plan et situé en *o* (*fig.* 13), un peu plus loin que le foyer principal de l'objectif. Supposons la lame A et le miroir verticaux, et prenons pour plan de figure un plan horizontal. *Des rayons parallèles* à l'axe optique de l'objectif iront

converger au point K; après s'être réfléchis sur le miroir m, ils divergeront du point K′ et, traversant de nouveau l'objectif, tomberont en convergence sur la lame A. Les différents rayons qui constituent ce faisceau n'auront pas les mêmes angles d'incidence, mais, d'après les lois de la réfraction, ils n'en seront pas moins concordants entre eux au point où la lentille d'observation les fera converger; il n'y a donc pas à se préoccuper de cette circonstance, et il suffit de considérer l'un des rayons de ce faisceau. Or celui qui coïncide avec l'axe optique revient sur lui-même et forme le même angle I avec la normale à la lame A, de sorte qu'il n'éprouve pas de différence de marche en traversant cette lame à l'aller et au retour. Le faisceau que nous avons considéré contribue donc à former la frange centrale, laquelle est cette fois un peu en deçà du foyer principal de la lentille d'observation.

Fig. 13.

Avant de démontrer que cette frange est verticale, examinons un autre faisceau de rayons horizontaux, parallèle à $n\varphi$ et faisant avec le précédent l'angle δ. Ce faisceau va converger en φ, diverge ensuite de φ'; l'axe de ce faisceau faisait d'abord l'angle i avec la normale nN à la lame A et fait ensuite avec cette normale l'angle i', et l'on a

$$i - i' = \delta - \delta'.$$

Les deux droites Kφ et K′φ' étant sensiblement égales et

parallèles, si l'on se borne aux déviations très-petites, on a, en désignant par F la longueur focale Kn et par d la distance oK,

$$K\varphi = F \operatorname{tang}\delta,$$
$$K'\varphi' = (F + 2d) \operatorname{tang}\delta',$$

ou bien

$$F\delta = (F + 2d)\delta';$$

on en déduit

$$\delta' = \delta \frac{1}{1 + \frac{2d}{F}}.$$

Comme le rapport $\frac{d}{F}$ est aussi supposé très-petit, on peut écrire

$$\delta' = \delta\left(1 - \frac{2d}{F}\right),$$

d'où

$$\delta - \delta' = \delta \frac{2d}{F}.$$

Enfin, de la relation

$$i - i' = \delta \frac{2d}{F},$$

on déduit, en remarquant que le second membre est très-petit,

$$\sin i - \sin i' = \delta \frac{2d}{F} \cos i,$$

ou, au même degré d'approximation,

$$\sin i - \sin i' = \delta \frac{2d}{F} \cos I.$$

En substituant cette valeur dans l'expression (13)', qui

donne la différence de marche, on obtient

$$\frac{p\lambda}{2} = \frac{2e}{n}\frac{\sin I}{\cos R}\,\delta\,\frac{2d}{F}\cos I,$$

$$\frac{p\lambda}{2} = \frac{2e}{n}\frac{\sin 2I}{\cos R}\frac{d}{F}\,\delta.$$

Le rayon émergent Q′T′ fait avec le rayon PT, qui forme la frange centrale, l'angle δ' ou sensiblement δ. La formule qui précède donne donc la distance horizontale de la première frange à la frange centrale; on peut l'écrire sous cette forme

(21) $$\delta = \frac{p}{\left(\frac{d}{F}\right)}\,\frac{n}{4}\,\frac{\cos R}{\sin 2I}\,\frac{\lambda}{e}.$$

Si l'angle d'incidence est de 45 degrés, cette expression devient

(21)′ $$\delta = \frac{p}{\left(\frac{d}{F}\right)}\,\frac{\sqrt{2n^2 - 1}}{4\sqrt{2}}\,\frac{\lambda}{e}.$$

Dans le cas actuel, la distance des franges est un minimum pour la valeur de l'incidence qui produit le plus grand écart entre les faisceaux réfléchis sur les deux faces de la lame A, puisque l'écart des faisceaux est proportionnel au facteur $\frac{\sin 2I}{\cos R}$.

Il paraît bien évident, d'après cela, que la frange centrale est verticale; on peut d'ailleurs le montrer directement. Considérons, en effet, un faisceau parallèle au plan verticalpassant par la droite PK et faisant un petit angle δ avec cette droite. L'angle i de ce faisceau avec la normale nN sera donné par la relation

$$\cos i = \cos I \cos \delta.$$

Au retour, l'angle de ce faisceau avec l'axe optique est δ'

et l'angle d'incidence i' sera de même

$$\cos i' = \cos I \cos \delta'.$$

En raison de la petitesse des angles δ et δ', on déduit successivement de ces équations

$$\cos i' - \cos i = \frac{\cos I}{2}(\delta^2 - \delta'^2) = \cos I \frac{\delta + \delta'}{2}(\delta - \delta').$$

Comme le rapport des angles δ et δ' est voisin de l'unité, on peut écrire, en remplaçant la différence de ces angles par l'expression trouvée plus haut,

$$\cos i' - \cos i = \delta^2 \frac{2d}{F} \cos I.$$

On a d'ailleurs (*voir* p. 144)

$$\sin i - \sin i' = (\cos i' - \cos i) \cot I;$$

on en déduit

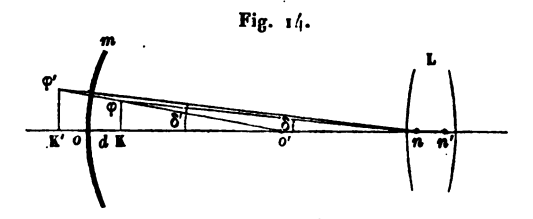
$$\sin i - \sin i' = \delta^2 \frac{2d}{F} \sin I.$$

En substituant cette valeur dans l'expression de la différence de marche, on obtiendra un résultat infiniment petit par rapport à celui qu'on a trouvé pour un faisceau horizontal dévié du même angle δ. On en conclut que la frange centrale est une courbe tangente à la verticale, c'est-à-dire sensiblement une *droite verticale*. Il est clair que si le miroir m est en deçà du foyer principal, il suffira de changer, dans les formules, d en $-d$, ce qui ne modifie pas le phénomène.

Il reste encore à examiner le cas où le miroir m est courbe (*fig.* 14). Alors les foyers φ et φ' sont encore situés à la même distance de part et d'autre du miroir, pourvu que le rayon de courbure ρ du miroir soit très-grand par rapport à la distance d, ce qui a toujours lieu. Ces deux *foyers sont situés* sur une même droite passant au centre

de courbure o' du miroir m, et il en résulte une valeur différente pour l'angle δ'. En effet, les deux triangles $\varphi K n$

Fig. 14.



et $\varphi' K' n$ donnent, en supposant de suite les angles très-petits,

$$\varphi K = F\delta,$$
$$\varphi' K' = (F + 2d)\delta'.$$

D'autre part, on déduit des triangles semblables $\varphi K o'$ et $\varphi' K' o'$ la relation

$$\frac{\varphi K}{\varphi' K'} = \frac{\rho - d}{\rho + d},$$

d'où l'on tire

$$\frac{\rho - d}{\rho + d} = \frac{F}{F + 2d}\,\frac{\delta}{\delta'}.$$

Enfin, en tenant compte de la petitesse de la distance d, on peut écrire

$$\delta' = \delta\frac{1 + \frac{2d}{\rho}}{1 + \frac{2d}{F}} = \delta\left[1 + 2d\left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{F}\right)\right],$$

ou bien

$$\delta' - \delta = \delta\,\frac{2d}{F}\left(\frac{F}{\rho} - 1\right).$$

On voit qu'il suffit, dans tous les calculs relatifs au miroir plan, de remplacer $\frac{d}{F}$ par $\frac{d}{F}\left(\frac{F}{\rho} - 1\right)$; la formule finale

devient alors

$$(22) \qquad \delta = \frac{p}{\frac{d}{F}\left(\frac{F}{\rho} - 1\right)} \frac{n}{4} \frac{\cos R}{\sin 2I} \frac{\lambda}{e}.$$

Cette formule est générale, et l'on peut y donner à ρ toutes les valeurs. L'une d'elles est remarquable : c'est $\rho = F$; la distance des franges est alors infinie, c'est-à-dire qu'il n'y a plus d'interférences; il est facile de démontrer directement cette propriété.

Dans tous les phénomènes que nous venons d'examiner, lorsque certaines conditions d'ajustement sont réalisées, il n'y a aucune interférence et l'on doit observer dans la lunette une teinte plate uniforme. En fait, il n'en est jamais ainsi, parce que les verres que l'on emploie ne sont pas absolument homogènes, ni les faces rigoureusement planes. Quand on approche de la condition d'ajustement exact, les franges prennent des formes plus ou moins complexes qui traduisent les défauts d'homogénéité de la matière et les imperfections des surfaces. Les franges deviennent régulières quand on s'éloigne assez de cette condition pour que les différences de marche que nous avons calculées soient très-grandes par rapport à celles que produisent les irrégularités de l'appareil.

La discussion qui fait l'objet de ce Mémoire n'a donné lieu à aucune considération théoriqne nouvelle, elle n'est que l'application de méthodes de raisonnement connues à l'explication de quelques points restés obscurs; mais la connaissance exacte des lois d'un phénomène délicat est d'un grand secours pour ceux qui veulent répéter les expériences, et cette seule considération paraîtra peut-être suffisante pour justifier l'étendue des développements dans lesquels je suis entré.

NOTE SUR UNE IDOCRASE D'ARENDAL EN NOWÉGE;

PAR M. A. DAMOUR.

On a classé dans les collections de minéraux, sous les noms de grenat résinite, de colophonite, un minéral jaune orangé ou brun de colophane, plus ou moins translucide, en grains de diverses grosseurs, agglomérés, à facettes irrégulières et déprimées. M. Fizeau, ayant soumis cette substance minérale aux expériences qu'il a entreprises sur le coefficient de dilatation des corps solides, a reconnu qu'elle présentait des caractères physiques très-distincts de ceux que montrent les grenats, et m'a demandé d'en faire l'analyse : je vais rendre compte des résultats que j'ai obtenus.

L'échantillon qui m'a été remis par M. Fizeau provient d'Arendal, en Norwége : il est en grains arrondis, lisses à la surface, de couleur jaune brunâtre, plus ou moins transparents et vitreux dans la cassure. Ils sont engagés dans un calcaire cristallin dont on les sépare aisément à l'aide d'un acide. Ces grains étant dépourvus de facettes régulières, on n'a pu déterminer leur type cristallin qu'à l'aide des caractères optiques : ces caractères sont identiques à ceux qu'on observe sur l'idocrase (prisme droit à base carrée).

Ce minéral raye le feldspath : sa densité = 3,44.

Chauffé à la flamme du chalumeau, il fond, avec bouillonnement, en un verre brun olivâtre.

1 gramme du minéral chauffé dans un creuset en platine, à la température du rouge-blanc, s'est boursouflé, puis a fondu en un verre brun, en laissant dégager $0^{gr},0258$ de matières volatiles, dont la majeure partie se composait de vapeurs aqueuses.

La masse fondue et pulvérisée se laisse attaquer aisément

par les acides chlorhydrique et nitrique dilués, et se convertit en une gelée transparente.

L'analyse a été faite en attaquant par l'acide nitrique le minéral préalablement fondu et séparant les diverses substances qui le composent, suivant la méthode que M. H. Sainte-Claire Deville a recommandée pour déterminer la composition des silicates.

J'ai trouvé que ce minéral contient les proportions suivantes :

Silice..................	0,3632		0,1937	5
Alumine.................	0,1670		0,0778	2
Chaux...................	0,3486	0,0996		
Oxyde ferreux...........	0,0620	0,0137	0,1193	3
Oxyde manganeux.........	0,0140	0,0031		
Magnésie................	0,0073	0,0029		
Eau et matière volatilisée..	0,0258			
	0,9879			

Cette composition, exprimée par la formule

$$18(\dot{C}a, \dot{F}, \dot{M}n, \dot{M}g) + 4\ddot{A}l + 15\ddot{S}i,$$

se rapporte bien à celle que les plus récentes analyses ont assignée à l'idocrase. Les caractères physiques s'accordant ainsi avec ceux que fournit l'examen chimique, il y a donc lieu de rapporter à l'espèce idocrase, le minéral de Norwége que l'on avait classé, jusqu'à ce jour, parmi les grenats.

ANALYSE D'UN GRENAT DU MEXIQUE;

PAR M. A. DAMOUR.

Ce grenat a été envoyé par M. del Castillo à M. Daubrée, qui m'a prié d'en faire l'examen. Il provient du Rancho de San-Juan au Mexique, où on le trouve disséminé dans un calcaire cristallin. Il est cristallisé en dodécaèdre à faces rhomboïdales; sa couleur est le rose pâle; ses fragments sont translucides. Il raye le quartz; sa densité = 3,57.

A la flamme du chalumeau, il fond aisément en un verre jaune brunâtre, demi-transparent; fondu avec le borax, au feu de réduction, il se dissout et donne un verre incolore; l'addition d'une parcelle de nitre y fait apparaître une teinte violacée indiquant la présence du manganèse.

Réduit en poudre fine, il est lentement attaqué par les acides; mais lorsqu'il a été préalablement fondu à la température du rouge-blanc, l'attaque par les acides s'opère avec facilité, et la matière se convertit en une gelée transparente.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Silice	0,3946		0,2104	2
Alumine	0,2169	0,1010	0,1050	1
Oxyde ferrique	0,0136	0,0040		
Chaux	0,3575	0,1021	0,1068	1
Magnésie	0,0067	0,0026		
Oxyde manganeux	0,0096	0,0021		
Matière volatilisée	0,0040			
	1,0029			

La composition de ce minéral montre qu'il appartient à

la famille des grenats et qu'il doit être classé parmi les Grossulaires (grenats à base de chaux).

Dans le même gisement, on rencontre des grenats blancs; ces derniers, fondus à la flamme du chalumeau, avec le borax et une parcelle de nitre, donnent, au même degré que le grenat rose, la réaction du manganèse.

RECHERCHES SUR L'EXISTENCE ET LE ROLE DE L'ACIDE NITREUX DANS LE SOL ARABLE;

PAR M. CH. CHABRIER.

Le travail dont je vais exposer les résultats a eu pour but de constater la présence et d'étudier le rôle de l'acide nitreux dans le sol. J'ai compris dans le même examen et soumis à des recherches du même ordre non-seulement les terres, mais encore les eaux d'irrigation, les limons qu'elles déposent et les pluies.

Contraint de borner cette étude aux éléments agricoles du territoire de Saint-Chamas, je ne me suis pas cru condamné, pour cela, à en restreindre les conséquences dans les mêmes limites.

Les conclusions que j'ai cru pouvoir en tirer m'ont paru assez indépendantes des circonstances locales et du climat, pour qu'il me fût permis de les étendre au-delà de la région explorée. Je me réserve, au surplus, d'en confirmer la généralité, lorsque je trouverai les occasions de multiplier mes observations et de les renouveler sur d'autres points.

Mon Mémoire, comme les recherches qu'il est destiné à faire connaître, sera partagé en plusieurs parties : les premières seront consacrées spécialement aux dosages que j'ai opérés sur les différents sols de la région observée, sur les eaux et les limons de canaux d'irrigation, enfin sur les eaux de pluie.

Une dernière partie contiendra la description des expériences à l'aide desquelles j'ai cherché à découvrir les transformations que subit l'acide nitreux dans le sol et les actions qu'il y exerce.

J'ai particulièrement examiné, d'abord, diverses terres

recommandées à mes observations par leurs aptitudes constatées aux cultures, qu'on y pratique habituellement, et divers échantillons de terres prises en dehors des cultures.

J'ai étudié, ensuite, les dépôts limoneux provenant du curage annuel des canaux d'irrigation, et les eaux de ces mêmes canaux.

Enfin les eaux de pluie recueillies à diverses époques de l'année.

Dans mes expériences sur les terres et sur les limons, j'ai toujours opéré sur des terres finement pulvérisées et tamisées, afin de mettre autant que possible en jeu, dans des conditions toujours identiques, la totalité des éléments du sol sur lesquels portaient mes recherches.

J'ai appliqué à l'épuisement des terres sur lesquelles j'ai opéré, les méthodes mises en pratique depuis longtemps dans les salpêtreries de l'Algérie.

Les dosages d'acide nitreux et d'acide nitrique ont été exécutés à l'aide de méthodes qui sont connues seulement par des résumés très-sommaires [1], et que je crois utile d'exposer ici avec quelques détails.

Les procédés usités pour doser l'acide nitreux, soit libre, soit combiné, sont fondés, les uns sur l'aptitude que possède cet acide à se convertir en acide nitrique sous l'influence des agents d'oxydation, les autres sur les propriétés oxydantes énergiques de l'acide nitreux à l'égard des substances réductrices.

Cette instabilité de l'acide nitreux, qui le laisse en prise à deux genres de réactions contraires, oppose quelques obstacles à l'institution d'une méthode de dosage entièrement générale, qui maintiendrait ce composé, ainsi que les réactions qu'il subit, sous l'influence exclusive de l'un ou de l'autre des deux ordres de phénomènes que je viens d'indiquer.

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 1031, et t. LXVIII, p. 63.

La netteté des réactions qui accompagnent la désoxydation partielle de l'acide nitreux en présence de certains agents réducteurs m'a engagé à les employer de préférence à la transformation des nitrites en nitrates, réaction qui ne s'accuse pas avec la même précision.

J'ai fixé mon choix sur la coloration bleue de l'iodure de potassium, additionné d'amidon et traité par l'acide sulfurique étendu.

Pour tirer de cette réaction caractéristique un moyen de dosage de l'acide nitreux, j'ai dû lui donner pour limite précise la décoloration complète, par une liqueur titrée d'hyposulfite de soude, de l'iodure bleu d'amidon, qui est le produit, à proportions définies, de la décomposition de l'acide nitreux dans les conditions que je viens d'indiquer.

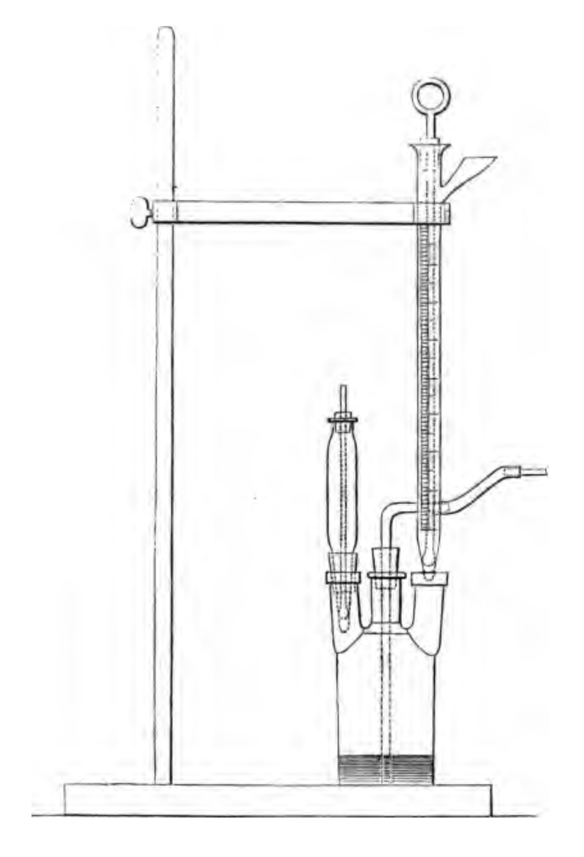
Si cette décomposition s'accomplissait au contact de l'air, le deutoxyde d'azote, qui en est le produit immédiat, se réoxyderait, reproduirait de l'acide nitreux, et la réaction caractéristique de la méthode se prolongerait au delà des limites naturelles que lui assignait la quantité primitive d'acide nitreux mis en expérience.

Pour soustraire l'opération à cette influence, j'opère dans un petit flacon à trois tubulures figuré ci-après.

Le bouchon de l'une des tubulures latérales porte une petite burette fermée au moyen d'une baguette de verre rodée; cette burette contient de l'acide sulfurique étendu. Sur le bouchon de la tubulure intermédiaire est monté un tube, plongeant jusqu'au fond du flacon, et par lequel arrive, d'une manière continue pendant toute la durée de l'opération, un courant très-actif d'acide carbonique. Enfin, la troisième tubulure reste ouverte et reçoit, au moment du dosage, l'extrémité effilée d'une burette graduée contenant l'hyposulfite de soude titré; le bout de cette burette, en pénétrant dans le goulot, ne doit laisser subsister autour de lui qu'une ouverture annulaire très-étroite.

Au *moment d'opérer*, on verse dans le flacon, par la tu-

bulure ouverte, quelques centimètres cubes d'une dissolution d'iodure de potassium, en ayant soin que l'iodure soit en excès par rapport à l'acide nitreux qu'on suppose exister dans la liqueur soumise au dosage. On ajoute un centimètre cube environ d'une liqueur claire et fraîchement préparée d'amidon; enfin, l'on introduit dans le flacon la substance dans laquelle on doit doser l'acide nitreux.



On fait alors tomber quelques gouttes d'acide sulfurique *étendu, en* soulevant la baguette qui ferme la petite burette *de la première* tubulure. Le contenu du flacon, resté inco-

lore jusque là, prend immédiatement la couleur bleue intense que l'on connaît, laquelle est aussitôt détruite au moyen de la dissolution d'hyposulfite de soude, versée avec les précautions usitées pour l'emploi des liqueurs titrées.

La couleur bleue est renouvelée, s'il y a lieu, par une seconde addition d'acide sulfurique, puis encore détruite au moyen d'une nouvelle dose d'hyposulfite.

Ces alternatives de coloration et de décoloration se succèdent jusqu'au moment où, la décoloration ayant été obtenue aussi exactement que possible, une nouvelle addition d'acide ne détermine plus la réapparition de la teinte bleue.

Lorsque ce point est atteint, et aussi longtemps qu'on maintient le courant de gaz isolant, le liquide soumis au dosage reste incolore, et l'on n'a plus qu'à lire le nombre de divisions consommées de la burette à hyposulfite, pour en conclure la teneur du liquide en acide nitreux.

Les appareils une fois montés, la durée d'une opération est de sept à huit minutes.

La liqueur normale d'hyposulfite de soude doit contenir 248 grammes de ce sel par litre. J'emploie d'ordinaire, et suivant le cas, des liqueurs centimes ou millimes, contenant $2^{gr},480$ ou $0^{gr},248$ d'hyposulfite par litre.

La teneur de ces dissolutions est fixée au moment où elle vient d'être faite; elle est vérifiée ensuite, de temps à autre, au moyen d'une liqueur d'iode, titrée elle-même à l'aide de la dissolution normale d'arsénite de soude, contenant très-exactement $49^{gr},50$ d'acide arsénieux par litre ou des sous-divisions décimales de ce poids.

La liqueur d'arsénite de soude, plus stable que celle d'hyposulfite, n'est pas employée directement dans les dosages, à cause de son alcalinité nécessaire.

Dans les conditions qui viennent d'être indiquées, 10 centimètres cubes de liqueur millime d'hyposulfite correspondent à $0^{mg},038$ d'acide nitreux, et une division de la burette à $0^{mg},00038$.

La liqueur d'iodure de potassium que j'emploie est, pour plus de commodité, titrée. Dans les cas ordinaires, elle est, à volume égal, en rapport d'équivalents avec l'hyposulfite.

Toutes les dissolutions et les dilutions sont faites avec de l'eau distillée bouillie.

Enfin, il n'est pas besoin de dire que l'acide sulfurique étendu, destiné aux expériences, doit être sans action sur le mélange d'iodure de potassium et d'amidon.

L'absence de l'air, dans l'appareil, a une importance tellement décisive sur l'exactitude des dosages, que, si l'on suspendait momentanément le courant de gaz isolant, si on le ralentissait seulement, ou si l'orifice par où il s'échappe était trop large, on verrait le chapelet de petites bulles qui se forme toujours autour de la surface du liquide, reprendre spontanément, après sa décoloration, une teinte bleue très-marquée au-dessous de la tubulure ouverte : indice certain de la rentrée de l'air dans le flacon.

On peut juger, d'après cela, de quelles précautions il faut s'entourer, lorsqu'on doit opérer complétement à l'abri de l'air, dans des recherches quelconques. Ces observations attestent en même temps l'extrême sensibilité des réactions qui servent de base à la méthode qui vient d'être exposée.

La puissante affinité que possède, pour le potassium, l'oxigène dégagé par les nitrites, au contact de l'acide sulfurique étendu, semblerait devoir protéger les réactions dont je parle contre le trouble que tendent à y apporter les matières organiques. En réalité, leur influence peut être négligée dans la plupart des dosages, et, pour qu'elle devienne appréciable, il faut exagérer leur action, soit par l'excès, soit par la nature exceptionnelle des matières que l'on fait intervenir.

Cependant leur effet n'est pas absolument nul ; mais on peut, en quelque sorte, régler les écarts qu'il produit, en opposant à l'action des matières organiques, un suffisant excès d'iodure de potassium. On arrive ainsi à restreindre leur

influence à volonté, de manière à la maintenir dans les limites d'exactitude qu'on recherche pour les dosages.

Dans la plupart des analyses où il peut être utile de doser les nitrites, on est conduit à doser également les nitrates; dans tous les cas, on doit s'attendre à ce que le dosage des premiers se fasse toujours en présence des seconds. Je me suis assuré, par de nombreuses expériences, qu'on peut, sans erreur, procéder au dosage de l'acide nitreux, par la méthode que je viens d'exposer, dans un liquide contenant des nitrates.

Quant au dosage de l'acide nitrique dans un mélange qui contient des nitrites et des nitrates, il s'accomplit en distillant une portion déterminée du liquide à essayer, en présence du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, afin, d'une part, de brûler les matières organiques sans la participation du nitre à doser, suivant la méthode enseignée par M. Boussingault, et, de l'autre, de suroxyder l'acide nitreux, de manière à le convertir en acide nitrique, et à le comprendre, sous cette forme, dans un dosage total de l'acide nitrique ([1]).

On retranche alors, de la quantité d'acide nitrique ainsi obtenue, celle qui résulte de la transformation de l'acide nitreux par le fait de l'opération précédente. La différence de ces deux nombre est la quantité d'acide nitrique préexistant.

([1]) La méthode de M. Schlœsing est également applicable ici.

Terres des cultures du terroir de Saint-Chamas [1].

NATURE ET PROVENANCE DES TERRES.	ACIDE nitreux.	HUMIDITÉ [2]	ACIDE NITRIQUE.	
N° 1. — *Terre à blé*, arrosée par une dérivation de la Touloubre et par des colatures des canaux d'irrigation. — Échantillon prélevé à la surface du champ par un temps sec, 5 décembre 1869.	1,17	49500,00	Total obtenu par distillation	77,60
			Calculé pour la transformation de l'acide nitreux	1,66
			Existant avant la distillation	75,94
N° 1 *bis*. — Même terre prise à 25 centimètres de profondeur. Même date.	3,15	121100,00	Total obtenu par distillation	60,00
			Calculé pour la transformation de l'acide nitreux	4,48
			Existant avant la dislillation	55,52
N° 2. — Terre prise dans un *champ d'oliviers*, arrosée par le canal de Boisgelin. — Surface du champ prélevée par un temps sec, 5 décembre 1869.	0,73	30400,00	Total obtenu par distillation	23,61
			Calculé pour la transformation de l'acide nitreux	1,03
			Existant avant la distillation	22,58
N° 2 *bis*. — Même terre prise à 25 centimètres de profondeur. — Même date.	1,98	88000,00	Total obtenu par distillation	16,00
			Calculé pour la transformation de l'acide nitreux	2,81
			Existant avant la distillation	13,19

d'amandiers non arrosée. — Échantillon pris par un temps sec, 5 décembre 1869.	1,57	46000,00	Calculé pour la transformation de l'acide nitreux...	2,23
			Existant avant la distillation........................	13,32
N° 4.—Terre d'un jardin potager, arrosé, dans la saison des cultures, par le canal de Boisgelin. —Échantillon pris par un temps sec, 12 janvier 1870.	4,52	22000,00	Total obtenu par distillation.................	52,71
			Calculé pour la transformation de l'acide nitreux....	6,42
			Existant avant la distillation.........	46,29
4*bis*. — Même terre prise pendant les cultures et les arrosages, le 20 juin 1870.	0,951	155000,00	Total obtenu par distillation.........................	13,131
			Calculé pour la transformation de l'acide niteux....	1,180
			Existant avant la distillation.........................	11,051
N° 5. — Terre d'un champ de vignes non arrosé. — Échantillon pris par un temps sec, le 5 décembre 1869.	0,86	33000,00	Totat obtenu par distillation........................	17,505
			Calculé pour la transformatton de l'acide nitreux....	1,22
			Existant avant la distillation........................	16,28

(¹) Tous les nombres inscrits dans les tableaux représentent des milligrammes. Les dosages ont été opérés sur des échantillons de 1 kilogramme.

(²) Le mot *humidité* n'a pas ici un sens absolument rigoureux. Il désigne seulement la perte de poids subie par la terre de chaque échantillon de 1 kilogramme, à 110 degrés.

Plusieurs faits intéressants ressortent des résultats consignés dans ce tableau. Le plus important est que *toutes les terres arables renferment de l'acide nitreux.*

De plus, en comparant les teneurs en acide nitrique des échantillons 1 et 1 *bis*, 2 et 2 *bis*, on constate que ce dernier acide *s'accumule dans les couches superficielles du sol, surtout par les temps secs.*

Cette dernière observation n'est pas nouvelle, et je ne la mentionnerais pas ici, malgré la netteté des confirmations qu'elle y trouve, si, en établissant une comparaison semblable entre les teneurs de ces mêmes échantillons en acide nitreux, on n'arrivait pas à un résultat exactement inverse, c'est-à-dire que, *par les temps secs, la proportion d'acide nitreux va en diminuant à mesure qu'on se rapproche de la surface du terrain.*

Ces observations semblent démontrer, que, par les temps secs, les nitrites en dissolution dans l'humidité terrestre sont attirés à la surface du sol par la capillarité, qu'ils s'y convertissent, au moins partiellement, en nitrates, et que sous cette dernière forme, plus stable que la précédente, ils s'y accumulent, jusqu'à ce que les eaux accidentelles viennent les ramener dans les profondeurs du terrain ou les entraîner dans les cours d'eaux.

On peut remarquer que le degré de dilution des nitrites dans l'humidité terrestre est toujours très-grand; que l'acide nitreux y est habituellement avec l'eau dans un rapport extrêmement faible, de 1 à 25000 environ, et que, dans les terres les mieux pourvues d'acide nitreux, ce rapport ne s'élève pas au-dessus de $\frac{1}{5000}$.

Il ne faudrait cependant pas se hâter de conclure, du peu que pèse l'acide nitreux, parmi les éléments du sol, au peu d'action qu'il est capable d'y exercer. Ces actions semblent, au contraire, devoir être importantes durant les premières périodes de la végétation, et il suffit de se rap-

peler l'énergie des réactions qui permettent de déceler les plus légères traces d'acide nitreux, pour pressentir l'intensité des effets qu'il est susceptible de produire dans la nature.

Terres de diverses provenances en dehors des cultures.

NATURE ET PROVEVANCE DES TERRES.	ACIDE nitreux.	HUMIDITÉ.	ACIDE NITRIQUE.	
N° 1. — Terre rouge prise dans un *coussou*, en cours de défrichement, par un temps sec, 12 mars 1870.	0,07	12000,00	Total obtenu par distillation..................	128,00
			Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	0,10
			Existant avant la distillation...........	127,90
N° 2. — Terre prise sur des rochers dans un bois de pins. — Échantillon pris en temps sec, 12 janvier 1870.	0,57	23000,00	Total obtenu par distillation..................	12,56
			Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	0,81
			Existant avant la distillation..................	11,75
N° 3. — Terre prise dans un bois, sur le sommet de l'une des collines qui environnent Saint-Chamas. — Échantillon pris en temps sec, 12 janvier 1870.	0,92	36000,00	Total obtenu par distillation..................	35,28
			Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	1,31
			Existant avant la distillation..................	33,97
N° 4. — Safre des collines de Saint-Chamas, provenant d'un déblai. — 15 septembre 1869.	0,00	16000,00	Total....................................	49,00

Les coussous, qui ont fourni le premier et le plus important des échantillons de ce tableau, sont de vastes plaines en friche qui s'étendent sur toute la surface de la *Crau.*

Leur sol pierreux est couvert de chênes à kermès, d'ajoncs épineux, de romarin et de thym sauvage. Ils sont de temps immémorial consacrés à la dépaissance des troupeaux pendant l'hiver.

Ces terres contiennent peu d'acide nitreux, mais la quantité d'acide nitrique qu'elles renferment offre un remarquable exemple des richesses tenues en réserve par certaines terres incultes et arides en apparence.

Dans la pratique agricole du pays, les coussous défrichés sont cultivés en blé ou en prairies, suivant qu'ils sont en dehors de la zone des irrigations ou qu'ils peuvent être arrosés.

Sur les terrains non irrigables, provenant du défrichement des coussous, on remplace, au bout d'un certain temps, la culture des céréales par celle de la vigne, qui constitue alors l'affectation définitive du sol.

Dans un cas comme dans l'autre, prairies et champs de blé produisent, sans le secours des engrais, de premières récoltes, dont l'abondance ne se retrouve que difficilement plus tard sous l'influence de la fumure.

Cette terre inculte, mais non stérile, ne doit donc rien aux labours ni à l'irrigation ; seulement elle a profité depuis des siècles des apports de la vaine pâture. Sa richesse exceptionnelle en acide nitrique, d'une part, sa teneur très-faible en acide nitreux, de l'autre, marquent, en quelque sorte, la transition entre les terres privilégiées du premier tableau et celles des échantillons n° 2 et n° 3 du deuxième tableau, terres délaissées par l'agriculture, arrosées seulement par les pluies, et qui ne contiennent l'acide nitreux et l'acide nitrique qu'à faibles doses.

Enfin, l'échantillon n° 4 répond à la limite extrême des matières utilisables pour la culture ; il ne contient pas

d'acide nitreux, mais il renferme une dose assez forte d'acide nitrique.

Cet échantillon est extrait du safre, qui forme, dans une épaisseur variable de 10 à 20 mètres, les couches superficielles des hauteurs de Saint-Chamas. Le safre est une argile limoneuse, durcie et agglutinée, qu'on retrouve, en amas isolés dans tous les terrains occupés à diverses époques par le cours de la Durance; on l'extrait en gros fragments. D'abord inapte à la végétation, il fournit bientôt, en se délitant à l'air, une terre fertile.

En résumé, l'examen des deux tableaux précédents démontre, que les terres proprement dites contiennent toutes de l'acide nitreux; que, parmi les échantillons analysés, le safre, qui est à proprement parler une roche, en est seul dépourvu; qu'enfin, par suite de l'évaporation spontanée de l'humidité terrestre et sous l'influence des agents atmosphériques, l'acide nitreux répandu dans le sol finit par disparaître, converti en acide nitrique, et partiellement peut-être décomposé.

La répartition de l'acide nitreux dans les différentes catégories des terres que j'ai examinées est subordonnée à la nature des eaux qui les humectent. Leur teneur en acide nitreux s'élève, lorsque les eaux qui les arrosent sont elles-mêmes riches en acide nitreux; elle s'abaisse, lorsque les terres ne reçoivent que l'eau des pluies; elle devient nulle enfin, lorsqu'elles sont, comme le safre, depuis longtemps soustraites à l'action des unes et des autres.

Je démontrerai, à la suite de ce Mémoire, que la fertilité d'un sol n'est pas complète, qu'elle ne satisfait à tous les besoins de la végétation pendant la durée entière de son évolution annuelle, qu'autant que ce sol contient à certaines époques et en quantité convenable de l'acide nitreux.

Enfin, si l'on classe les diverses terres mentionnées dans ces deux tableaux d'après la nature de leurs produits, en *commençant par* les plantes herbacées et finissant par la

végétation arbustive la plus persistante, plaçant en première ligne les cultures potagères, en seconde ligne les céréales, en troisième les arbres à fruits, en quatrième les essences forestières et résineuses, on constate que cette classification place sensiblement les terres dans l'ordre de leurs richesses relatives en acide nitreux.

Ainsi,

	Acide nitreux par kilogr.
	mg
La terre d'un jardin potager contenant............	4,52
Les terres à blé contiennent, en moyenne.........	2,16
Les terres des cultures d'arbres à fruits, en moyenne.	1,51
Les terres de bois de pins, en moyenne...........	0,75

On peut ajouter à cette énumération :

Les coussous....................................	0,07
Et le safre.....................................	0,00

Quant à l'acide nitrique, qui semble constituer l'état définitif des combinaisons oxygénées de l'azote dans le sol arable, sa répartition dans les différentes terres examinées est moins facile à déterminer. Elle est, en effet, subordonnée à l'abondance des réserves anciennes contenues dans le sol, et à l'importance, en quelque sorte arbitraire, des emprunts annuels qui lui sont faits par la culture; aussi, ne peut-on constater à cet égard de supériorité bien marquée que dans les terres favorisées par tous les efforts de la culture, ou dans celles qui, ayant constamment reçu, n'ont jamais rien rendu. Tels sont, d'une part, les jardins potagers et les champs; tels sont, de l'autre, les coussous.

Limons provenant du curage des canaux d'irrigation.

PROVENANCE DES LIMONS.	ACIDE nitreux.	HUMIDITÉ.	ACIDE NITRIQUE.	
N° 1. — Limon *argileux* d'un canal alimenté par la Touloubre et par des colatures des canaux de Boisgelin et de Crapone, recueilli le 5 février 1870, après un essorage de huit mois.	0,73	33600,00	Total obtenu par distillation.................	280,60
			Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	1,33
			Existant avant la distillation..................	279,27
N° 1 *bis*. — Limon *sablonneux* pris sur les berges du même canal, partie souterraine, extrait le 10 février 1870; non séché.	0,68	44400,00	Total obtenu par distillation.................	70,17
			Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	0,97
			Existant avant la distillation..................	69,20
N° 1 *ter*. — Même matière prise au même endroit et à la même époque que la précédente; séchée à l'étuve à 80 degrés.	0,00	220,00	Total obtenu par distillation.................	68,13
N° 1 *quater*. — Idem, séchée à l'air sur une grande surface et par un temps sec.	0,00	660,00	Total obtenu par distillation.................	69,00
N° 2.—Limon extrait du canal de Boisgelin près de son issue dans l'étang de Berre, pris, le 5 février 1870, dans les curages de l'année précédente.	0,88	1450,00	Total obtenu par distillation.................	140,05
			Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	1,25
			Existant avant la distillation..................	138,80
N° 3. — Limon d'un canal venant de Miramas, alimenté par une dérivation du canal de Boisgelin, pris à son issue dans la poudrerie, le 5 février 1870; ce limon est extrait depuis plusieurs années.	10,108	45000,00	Total obtenu par distillation.................	147,25
			Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	16,38
			Existant avant la distillation..................	130,87

On a vu que, dans les terres proprement dites, la teneur en acide nitreux dépend de celle des liquides, pluies ou irrigations, qui les humectent habituellement; leur teneur en acide nitrique restant d'ailleurs subordonnée à des circonstances variables et complexes, aux influences de la culture particulièrement.

Il n'en n'est pas de même des limons déposés par les canaux d'irrigation. L'eau courante est un agent répartiteur bien autrement actif que l'humidité du sol. Les limons déposés aux mêmes époques et dans un même canal ont la même dose d'acide nitreux, dose qui peut différer d'un canal à un autre; mais tous les canaux d'une même région imprégnent les matières, qu'ils entraînent et déposent sous forme de limon, d'une quantité à peu près uniforme d'acide nitrique.

On peut constater, par exemple, que les limons n° 2 et n° 3, provenant de divers canaux, très-inégalement riches en acide nitreux, contiennent, à poids égal, des quantités peu différentes d'acide nitrique : $138^{mg},80$ et $130^{mg},87$ par kilogramme.

Les échantillons n° 1 et n° 1 *bis* exigent un examen particulier. Extraits des dépôts limoneux d'un même canal, imprégnés l'un et l'autre par les mêmes eaux, ils semblent, *à priori*, devoir fournir des résultats identiques. Il n'en n'est point ainsi cependant. Ils contiennent, il est vrai, des doses peu différentes d'acide nitreux : $0^{mg},73$ pour l'un, et $0^{mg},68$ pour l'autre, par kilogramme; mais la parité cesse lorsqu'on vient à comparer leurs doses d'acide nitrique.

Le premier échantillon, pris dans un tas de limon *argileux*, abandonné à l'air pendant huit mois, contient 279 milligrammes d'acide nitrique par kilogramme, tandis que le deuxième, provenant d'un limon *sablonneux* [1] extrait

[1] L'argile domine, dans les dépôts des canaux, là où le courant de l'eau est fortement ralenti; c'est le sable, au contraire, dans les endroits où le courant est un peu plus rapide.

d'une autre branche du même canal, et laissé d'ailleurs en dépôt sur les berges pendant le même temps, ne contient que $69^{mg},20$ d'acide nitrique par kilogramme : exemple remarquable de l'aptitude souvent observée de l'argile à favoriser l'accumulation des produits nitreux dans les terres qui la renferment ([1]).

Cependant, si l'on tient compte de la lévigation à laquelle le limon du premier canal a été soumis, lévigation qui porte, d'un côté, les parties *argileuses* avec la plus grande partie de l'acide nitrique, en laissant, de l'autre, les parties *sablonneuses*, on trouve que la teneur moyenne de ce limon en acide nitrique n'eût probablement pas beaucoup différé des précédentes sans le dédoublement qu'il a subi.

La matière de l'échantillon n° 1 *bis* a donné lieu à une observation que je consignerai ici comme appartenant à l'histoire de l'acide nitreux dans le sol arable. En renouvelant mes expériences, comme je l'ai fait pour toutes les autres terres, sur un échantillon en tout semblable à l'échantillon 1 *bis*, j'avais fait sécher la matière dans une étuve à 80 degrés, et l'humidité avait été réduite à $0^{gr},22$ pour 1 kilogramme, au lieu de 30 ou 40 grammes que je conservais d'ordinaire. Or, j'y ai retrouvé une quantité d'acide nitrique à peu près égale à celle de l'échantillon n° 1 *bis*, $68^{mg},13$, et *point d'acide nitreux*.

([1]) Je citerai à ce sujet les résultats extraordinaires obtenus en dosant les acides nitreux et nitrique dans du kaolin.

KAOLIN acheté dans le commerce.	ACIDE NITREUX.	ACIDE NITRIQUE.	
1 kilogramme..........	34,973	Total obtenu par distillation..	570,48
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux..................	49,70
		Existant avant la distillation.......	520,78

Dans le but de m'assurer si ce résultat négatif était la conséquence de la diminution exceptionnelle de la quantité d'eau restée dans la terre, et non celle de la température à laquelle la dessiccation s'était accomplie, j'ai fait un troisième essai sur le même limon sablonneux, préalablement desséché à l'air par un temps très-sec, la matière étant étalée sur une grande surface et dans un grand état de division. Le résultat a été sensiblement le même que dans l'expérience précédente : l'humidité étant réduite à $0^{gr},66$ pour 1 kilogramme, j'ai trouvé 69 milligrammes d'acide nitrique et *pas trace d'acide nitreux*.

Ces dernières observations tendent à confirmer le fait que les nitrites, au contact de la terre, ne subsistent qu'à la faveur d'un grand excès d'eau.

Eau des canaux d'irrigation (1).

PROVENANCE DES EAUX.	ACIDE nitreux.	ACIDE NITRIQUE.	
N° 1. — Canal alimenté par la Touloubre et par les colatures des canaux de Crapone. — Eau puisée en mai 1869, à la suite d'un orage.	0,247	Total obtenu par distillation	0,354
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	0,351
		Différence	0,003
N° 1 *bis*. — Canal alimenté par la Touloubre et par les colatures des canaux de Crapone. — Eau puisée le 22 janvier 1870.	0,329	Total obtenu par distillation	0,470
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	0,468
		Différence	0,002
N° 2. — Eau du canal de la poudrerie (Touloubre et canal de Crapone). — Puisée le 22 janvier 1870.	0,274	Total obtenu par distillation	2,312
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	0,389
		Existant avant la distillation	1,923
N° 3. — Eau de la Touloubre puisée le 12 mars 1869, pendant le chômage annuel des canaux d'irrigation.	0,238	Total obtenu avant la distillation	0,342
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	0,337
		Différence	0,005

let 1869. Le dosage de l'acide nitrique n'a pas été exécuté sur cet échantillon. Le dosage de l'acide nitreux a été fait en 1870.	0,250	"	"
N° 4*bis*. — Eau du même canal, prise à son issue dans la poudrerie de Saint-Chamas, le 4 mars 1870.	0,952	Total obtenu par distillation..................	3,840
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	1,353
		Existant avant la distillation..................	2,487
N° 5. — Surverse des canaux de la vallée de Miramas (provenant du canal de Boisgelin). — Puisée le 2 mars 1870.	0,965	Total obtenu par distillation..................	5,394
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	1,371
		Existant avant la distillation..................	4,023
N° 6. — Eau du canal de Boisgelin, puisée le 2 mai 1870.	0,161	Total obtenu par distillation..................	1,000
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	0,229
		Existant avant la distillation..................	0,771

(¹) Les dosages ont été faits sur 1 litre d'eau.

On peut classer les eaux, d'abord au point de vue des époques où elles ont été puisées, ensuite au point de vue de la nature et de l'étendue des terrains qu'elles ont parcourus avant d'arriver à l'endroit où on les a puisées.

L'examen des modifications que subissent les eaux des canaux, suivant les époques où elles sont puisées, donne lieu à une observation importante. *Les eaux puisées pendant les mois d'hiver et au commencement du printemps contiennent toujours de l'acide nitreux; leurs teneurs en acide nitrique sont au contraire à peu près nulles pendant la même saison :* on pourrait même dire tout à fait nulles, si ce n'était les emprunts qu'elles font nécessairement aux terrains qu'elles parcourent. On peut, en raison de ces dernières influences et afin d'être plus exact, restreindre cette règle aux termes suivants : *pendant la saison d'hiver et au commencement du printemps, les eaux des canaux contiennent leur dose maximum d'acide nitreux et leur dose minimum d'acide nitrique.*

Dès la fin du printemps et pendant l'été, la teneur des eaux d'irrigation en acide nitreux s'abaisse sensiblement, tandis que la teneur en acide nitrique paraît s'élever; mais les expériences rapportées dans le quatrième tableau ne permettent pas de conclure d'une manière précise sur ce dernier fait.

La prédominance presque exclusive de l'acide nitreux dans les eaux du printemps est bien attestée, il est vrai, par les résultats consignés dans ce tableau. Ces résultats sont même très-nets pour les essais n° 1, n° 1 *bis* et n° 3; on voit, en effet, que l'acide y existe en quantité dosable, tandis que les *différences* qui devraient correspondre à l'acide nitrique sont si faibles, qu'on est autorisé à les considérer comme provenant uniquement d'erreurs dans les opérations, et à admettre que ces eaux ne contiennent pas d'acide nitrique.

Mais dans les essais n° 2, n° 4 *bis* et n° 5, la netteté des

résultats s'efface. Il s'agit alors du canal le plus important de la contrée, par l'étendue de son parcours agricole [1]; l'influence de la longueur du trajet ainsi que celle du terroir se font sentir. Non-seulement les doses d'acide nitreux augmentent d'une manière exceptionnelle, mais encore la proportion d'acide nitrique s'accroît notablement, et l'on ne peut plus qu'indiquer les sources probables de ces produits, sans pouvoir déterminer ce qui est dû à l'une et ce qui vient de l'autre.

C'est ici le lieu de spécifier l'influence qu'exercent sur les teneurs des eaux d'irrigation, en acide nitreux et en acide nitrique, la nature et l'étendue des terrains qu'elles parcourent avant d'arriver au point où elles sont puisées.

Il est d'abord évident que, le long de leurs rives et suivant la nature des terrains qu'elles parcourent, pénètrent et abandonnent, elles enlèvent des nitrites et des nitrates aux terres qui en sont abondamment pourvues, pour les transmettre aux terres moins riches, et pour en imprégner les limons qu'elles déposent.

Cette loi se vérifie d'une manière frappante, par le rap-

---

[1] Il est nécessaire, pour éclairer ces faits et pour rendre plus faciles les explications que je donnerai plus loin, de dire que le canal qui met en mouvement les usines de la poudrerie de Saint-Chamas est une dérivation faite dans la Touloubre, un peu au-dessous du village de Cornillon.

Le cours d'eau ainsi dérivé provient d'abord de la Touloubre elle-même, ensuite du canal de Crapone, avec lequel cette rivière se confond à partir de Pélissane.

Ce mélange des eaux de la Touloubre et des eaux de la Durance, qui alimentent le canal de Crapone, a donc, lorsqu'il arrive à la poudrerie de Saint-Chamas, parcouru les maigres terrains qui s'étendent de la Roque d'Anthéron, où est la prise d'eau à Salon, de Salon jusqu'à Pélissane et à Confons, où cette branche du canal retombe dans le lit de la Touloubre, traverse les plaines incultes de la Crau, et n'a reçu, lorsqu'il arrive aux usines de la poudrerie, que quelques colatures venant des terrains les plus pauvres du territoire de Saint-Chamas.

La branche du canal de Boisgelin, dans laquelle ont été puisés les échantillons n° 4 et n° 5, a, au contraire, traversé les territoires de Lamanon, de Salon, de Grans, et les fertiles vallées de Miramas et de Saint-Chamas.

prochement des teneurs, toutes exceptionnelles, en acide nitreux et en acide nitrique, accusées par les essais n° *4bis* et n° 5 du quatrième tableau, n° 3 du troisième tableau et n° 4 du premier tableau, essais qui portent : 1° sur l'eau d'un canal à long parcours, dans des terrains fertiles; 2° sur les limons que ces eaux déposent; 3° sur une terre exclusivement arrosée par elles.

Il résulte de là qu'au terme de leur cours les eaux d'irrigation ont subi deux influences successives : l'une en quelque sorte originelle, qui fait dépendre uniquement leurs teneurs primitives, en acides nitreux et nitrique, de la saison où elles ont été puisées; l'autre, accidentelle et locale, qui tend à subordonner leur richesse en produits nitreux à l'efficacité du travail répartiteur, par suite duquel les eaux empruntent aux terres les plus riches pour donner à celles qui le sont moins.

D'après cela, les confusions qu'introduisent, dans l'examen des résultats, ces transports de produits nitreux accomplis par les eaux dans leur parcours à travers les terres doivent disparaître, lorsqu'au lieu de prendre l'eau après qu'elle est restée en contact plus ou moins prolongé avec le sol, on la prend à son origine, c'est-à-dire à l'état de pluie. Or, c'est ce que les résultats consignés dans le tableau suivant mettent en évidence.

Eau de pluie, 1870.

DATES DES PLUIES.	ACIDE nitreux.	ACIDE NITRIQUE.		OBSERVATIONS.
22 janvier 1870.	0,295	Total obtenu par distillation..................	0,435	Cette pluie a commencé le 21, à 10 heures du soir; elle a duré jusqu'à 6 heures du matin. Le vent soufflait plein nord. — Le papier à l'iodure de potassium amidonné avait, à 7 heures du matin, une teinte foncée qui correspondait au degré 18 de l'échelle ozonométrique.
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	0,419	
		Différence en moins..............................	0,016	
31 janvier 1870.	0,154	Total obtenu par distillation..................	0,224	Cette pluie est tombée abondamment depuis 10 heures du matin jusqu'à 5 heures du soir. Vent du nord-est. — Le papier ozonométrique, dont le nuance correspondait le matin à 13 degrés, atteignait le soir 17 degrés.
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	0,219	
		Différence en moins..............................	0,005	
3 et 4 février 1870. 1er essai sur 1 litre réduit à 40cc.	0,855	Total obtenu par distillation..................	1,250	Cette pluie est tombée par petites ondées dans la journée du 3; elle a été accompagnée d'éclairs et de tonnerres dans la nuit du 3 au 4, pendant laquelle elle est tombée abondamment; elle a continué dans la journée du 4. Le vent d'est, qui soufflait dans la journée du 3, a tourné au nord dans la nuit suivante et s'est maintenu dans cette direction pendant la journée. — Le papier ozonométrique, qui avait varié dans les derniers jours de janvier et pendant les journées des 1er et 2 février entre 13 et 15 degrés, les unes et les autres sans pluie, s'est élevé, dans la nuit du 2 au 3, à 19 degrés; il s'est maintenu à ce point jusqu'à la nuit suivante.
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	1,215	
		Différence en moins..............................	0,035	
Id. 2e essai sur 1 litre réduit à 55cc.	0,874	Total obtenu par distillation..................	1,275	
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	1,241	
		Différence en moins..............................	0,034	

Eau de pluie, 1870. (Suite.)

DATES DES PLUIES.	ACIDE nitreux.	ACIDE NITRIQUE.		OBSERVATIONS.
3 et 4 février 1870. 3e essai sur 3 lit. réduits à 60cc.	0,842	Total obtenu par distillation..................	1,206	*Voir* à la page précédente.
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	1,196	
		Différence en moins..........................	0,010	
5 février 1870. 1 litre réduit à 20cc.	0,782	Total obtenu par distillation..................	1,150	Cette pluie n'est que la continuation de la précédente. Le vent soufflait du nord-est.—Le papier ozonométrique, devenu presque noir, atteint le 20e degré de l'échelle ozonométrique limitée à 21.
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	1,111	
		Différence en moins..........................	0,039	
29 au 30 mars 1870. 1 litre réduit à 20cc.	0,836	Total obtenu par distillation..................	1,066	Pluie fine. Le vent soufflait du nord-est. — Le papier ozonométrique, qui, dans les jours précédents, marquait 12 degrés, est remonté à 16 degrés.
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	1,037	
		Différence en moins..........................	0,029	
7 avril 1870. 1 litre réduit à 2cc.	0,000	Total obtenu par distillation..................	2,763	Pluie accompagnée d'un vent de nord-est. — Le papier ozonométrique marquait 12 degrés le 6 au soir; la coloration s'est élevée à 17 le 7 avril dans la soirée.

6 juin 1870.	0,000	Total obtenu par distillation.....	0,746	Pluie très-abondante pendant toute l'après-midi. — Le papier ozonométrique marquait 7 degrés le matin; il s'est élevé à 15 vers le soir. — Vent du nord.
7 juin 1870.	0,312	Total obtenu par distillation.................. Calculé pour la transformation de l'acide nitreux. Acide nitrique préexistant....................	1,266 0,436 0,830	Pluie dans la nuit du 6 au 7 et averse le 7, de 4 heures et demie à 5 heures.—Le papier ozonométrique s'est maintenu toute la journée à 17 degrés. — Vent du nord-est.
9 au 10 juin 1870.	0,154	Total obtenu par distillation.................. Calculé pour la transformation de l'acide nitreux. Acide nitrique préexistant....................	1,372 0,219 1,153	Pluie très-abondante du 9 au 10, à 7 heures du matin. Vent du sud-est — Le papier ozonométrique, qui marquait 14 degrés le 9 au matin, marquait 16 dans la soirée et 17 dans la matinée du 10; il retombait à 12 le lendemain.
12 juillet 1870.	0,219	Total obtenu par distillation.................. Calculé pour la transformation de l'acide nitreux. Acide nitrique préexistant....................	0,964 0,311 0,653	Averse de 1 heure à 1 heure et demie. Temps orageux, coups de tonnerre. Vent d'est passé au nord dans l'après-midi. — L'ozonomètre marquait, à 5 heures et demie du matin, 9 degrés; à 5 heures et demie du soir, 16 degrés.

A partir du mois de juillet 1870, les recherches qui font l'objet de ce Mémoire ont été interrompues jusqu'au mois de septembre 1871.

Les observations faites depuis cette époque confirment et généralisent les résultats précédents.

Eau de pluie, 1871.

DATES DES PLUIES.	ACIDE nitreux.	ACIDE NITRIQUE.		OBSERVATIONS.
8 septembre 1871.	1,406	Total obtenu par distillation....................	2,857	Cette pluie, tombée après une longue sécheresse, était accompagnée de fortes rafales de vent du sud et de tonnerre lointain.
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	1,997	
		Acide nitrique préexistant......................	0,860	
9 septembre 1871.	1,596	Total obtenu par distillation......................	2,524	Pluie, de la nuit du 8 au 9, orage avec éclairs et tonnerre. Fort vent du sud-ouest.
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	2,268	
		Acide nitrique préexistant..........	0,256	
14 septembre 1871. De 10 heures du matin à 1 heure de l'après-midi.	0,304	Total obtenu par distillation....................	2,095	Pluie accompagnée d'un violent orage avec éclairs; fortes détonations. Rafales de vent du sud-ouest.
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	0,432	
		Acide nitrique préexistant......................	1,663	
14 septembre 1871. De 2 heures de l'après-midi à 5 heures du soir.	1,995	Total obtenu par distillation....................	3,142	Pluie fine: temps calme. Vent d'ouest.
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	2,835	
		Acide nitrique préexistant......................	0,307	

15 septembre 1871. (Suite de la précédente.)	1,490	Total obtenu par *distillation* Calculé pour la transformation de l'acide nitreux. Acide nitrique préexistant	3,142 2,116 1,026	Continuation de la deuxième pluie du 14; temps calme. Vent du sud léger.
16 septembre 1871.	0,912	Total obtenu par distillation Calculé pour la transformation de l'acide nitreux. Acide nitrique préexistant	4,762 1,295 3,467	Pluie de la journée. Fortes rafales de vent d'est.
18 septembre 1871.	0,076	Total obtenu par distillation Calculé pour la transformation de l'acide nitreux. Acide nitrique préexistant	1,425 0,108 1,317	Pluie continue du 17 au 18; orage incessant. Vent violent du sud-est.
21 septembre 1871.	1,260	Total obtenu par distillation Calculé pour la transformation de l'acide nitreux. Acide nitrique préexistant	5,408 1,790 3,618	Pluie tombée de 6 à 10 heures du matin; très-peu abondante; temps calme. Vent du sud.
26 septembre 1871.	0,152	Total obtenu par distillation. Calculé pour la transformation de l'acide nitreux. Acide nitrique préexistant	4,180 0,216 3,964	Pluie de la nuit. Orage et vent violent du sud-ouest.

Eau de pluie, 1871. (Suite.)

DATES DES PLUIES.	ACIDE nitreux.	ACIDE NITRIQUE.		OBSERVATIONS.
30 septembre 1871.	5,065	Total obtenu par distillation..................	7,070	Pluie très-courte, tombée dans la nuit du 30 septembre au 1er octobre. Ciel très-sombre; petit vent d'ouest. On n'a pu recueillir qu'un demi-litre.
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	7,198	
		Différ. en moins attribuée à une erreur de dosage.	0,128	
4 octobre 1871.	1,260	Total obtenu par distillation..................	1,856	Pluie tombée dans la nuit du 4 au 5. Temps calme; vent du nord-ouest.
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	2,790	
		Acide nitrique préexistant..................	0,066	
6 octobre 1871.	0,266	Total obtenu par distillation..................	0,387	Pluie de la nuit du 6 au 7 octobre. Eclairs continus; tonnerre; peu de vent.
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	0,378	
		Acide nitrique préexistant..................	0,009	
7 octobre 1871. (Suite de la précédente.)	1,412	Total obtenu par distillation..................	2,021	Pluie torrentielle; orage lointain; faible vent du nord.
		Calculé pour la transformation de l'acide nitreux.	2,007	

Je terminerai cet exposé de mes recherches sur les eaux de pluie, par une observation probablement connue des météorologistes, mais que je n'ai pas cru pouvoir omettre ici, c'est que toute apparition d'un météore aqueux est invariablement accompagnée d'une élévation notable du degré ozonométrique.

Cette observation n'est pas restreinte aux exemples consignés dans le tableau précédent; je la trouve vérifiée, je puis le dire, sans exception, dans un recueil d'observations journalières faites, sous ma direction, du mois de juin 1869 au mois de juillet 1870.

Ainsi que je l'avais annoncé en terminant l'examen des résultats consignés dans le quatrième tableau, les expériences analysées dans le cinquième mettent en évidence un fait important, savoir : *que le composé oxygéné de l'azote contenu dans l'eau de pluie, loin d'être toujours de l'acide nitrique*, *comme on le suppose généralement*, *n'est, en réalité, pendant une partie de l'hiver et presque toute la durée du printemps à peu près, que de l'acide nitreux* ([1]).

L'acide nitrique, constamment et *exclusivement accusé par les dosages* connus jusqu'ici, provient, en totalité dans un certain nombre de cas, en partie dans les autres, de la suroxydation de l'acide nitreux.

Cette suroxydation est la conséquence nécessaire de toutes les méthodes employées pour doser l'acide nitrique, en présence des matières organiques. Elle induit en erreur quand on n'a pas préalablement et directement dosé l'acide nitreux.

C'est donc surtout à l'état d'acide nitreux et probable-

([1]) Les observations consignées dans la deuxième partie du cinquième tableau (1871) généralisent les précédentes, en précisant les conditions dans lesquelles prédomine tantôt l'acide nitreux, tantôt l'acide nitrique.

En effet, pendant la période où ces observations ont été faites, *presque toujours l'acide nitrique domine dans les pluies d'orage recueillies au centre de la tempête ou par les grands vents; c'est l'acide nitreux, au contraire, lorsque le temps est calme ou l'orage lointain.*

ment sous forme de nitrites d'ammoniaque que l'azote est apporté à la terre par les pluies pendant une partie de l'année. Cette forme est d'ailleurs mieux appropriée que toute autre, sous certains rapports, aux besoins de la végétation embryonaire, et je démontrerai dans la suite de ce travail que les dissolutions des nitrites sont particulièrement aptes à dissoudre les substances que les plantes naissantes demandent à la terre.

Je me suis appliqué à suivre, autant que possible, cette dissolution nitreuse à travers les couches de terre qu'elle humecte, à déterminer sa répartition dans le sol, à rechercher les modifications qu'elle y subit et les actions qu'elle y exerce, à déterminer ce qu'elle apporte à la terre et ce qu'elle lui enlève, à interpréter enfin, en m'appuyant sur des expériences directes, les divers résultats qui viennent d'être exposés.

La pluie, on vient de le voir, contient, en tombant sur le sol, au moins *pendant une grande partie* de l'année, des quantités d'acide nitreux qui varient de $0^{mg},7$ à $0^{mg},4$ par litre; elle renferme en même temps des quantités d'ammoniaque à peu près équivalentes, c'est-à-dire de $0^{mg},30$ à $0^{mg},60$; enfin très-peu d'acide nitrique. On peut donc, avec toute probabilité, admettre que, durant cette période de l'année, l'azote est apporté à la terre par la pluie sous forme de nitrite d'ammoniaque.

Il résulte, d'ailleurs, d'une série d'observations de trente-trois ans, qu'il tombe annuellement en Provence de $0^{m},51$ à $0^{m},52$ d'eau, c'est-à-dire à peu près la même quantité qu'à Paris; seulement cette quantité est répartie entre cinquante jours environ, au lieu de l'être entre cent cinquante, comme cela se passe dans cette dernière région. Enfin, l'évaporation très-active atteint 1 mètre environ, en partie compensé par la rosée.

En admettant que l'épaisseur moyenne du sol arable soit *de* $0^{m},30$, *le volume* de terre végétale contenu dans un

hectare est de 3 000 000 litres, entre lesquels se répartiraient annuellement les 5 100 000 litres d'eau qui tombent à la surface, si la violence torrentielle des pluies n'en entraînait pas le plus souvent, une grande partie dans les cours d'eau.

En réduisant aux deux tiers de l'eau tombée la portion qui peut être absorbée par le sol, un hectare de terre arable recevrait directement de la pluie, environ $3^{k},55$ d'acide nitreux, correspondant à 5 kilogrammes de nitrite d'ammoniaque, lesquels se partageraient entre les 3 000 000 litres de terre que cette surface contient, et laisseraient pour la part de chacun d'eux $1^{mg},66$ de nitrite, soit par kilogramme de terre environ $1^{mg},40$, le poids d'un litre des terres sur lesquelles j'ai opéré étant en moyenne de $1^{k},193$.

Quant aux terrains privilégiés qui profitent des irrigations pendant six mois de l'année, à raison d'un jour par semaine en moyenne, on peut admettre que, pendant les périodes d'irrigation, ils reçoivent, par hectare, en vingt-quatre heures, 1 000 000 litres d'eau, soit, pour la durée totale des arrosages, 25 000 000 litres qui, à raison de $0^{mg},25$ d'acide nitreux par litre, apportent à un hectare de terre ainsi arrosée 9 kilogrammes de nitrite environ, c'est-à-dire, à peu près 3 milligrammes par décimètre cube, soit environ $2^{mg},43$ par kilogramme. Cet apport, ajouté à celui de la pluie, représente donc, pour chaque kilogramme de terre arrosée régulièrement, une part annuelle de $3^{mg},83$ de nitrite d'ammoniaque.

Il s'agit, on le voit, de quantités bien faibles; mais si faibles que soient ces quantités, elles ne sont pas sans influence sur la végétation, comme je le démontrerai dans la suite de mon travail.

Une fois déposé dans le sol, le nitrite d'ammoniaque se trouve en prise à diverses actions, et détermine certains effets, dont je me suis appliqué à rechercher la nature et l'intensité par des expériences directes, qui seront exposées dans la deuxième Partie de ce Mémoire.

LA FERMENTATION ACÉTIQUE;

PAR M. JUSTUS VON LIEBIG (1).

On a dit que, dans l'étude des phénomènes physiologiques ou dans celle des fermentations, où s'accomplissent simultanément une action chimique et un fait physiologique, la vraie méthode à suivre était de rechercher les lois chimiques et les lois physiques de ces deux sortes de phénomènes; que la connaissance de ces lois était tout ce qu'on pouvait espérer de saisir. Il faut donc avant tout, quand on veut expliquer un phénomène physiologique, déterminer la part que peuvent y prendre les lois physiques ou chimiques, et, plus tard, on devra rechercher jusqu'où cette part peut s'étendre.

En partant de ce point de vue, j'ai cherché à ramener à une cause physico-chimique les phénomènes chimiques des fermentations, et j'ai appelé l'attention sur l'action que doit exercer une substance animée d'un mouvement moléculaire sur une autre substance très-complexe, dont les éléments sont liés par une faible attraction et se trouvent dans une sorte de tension. Si le mouvement moléculaire du premier corps résulte de forces de tension qui cessent d'exister, il doit en résulter un travail produit, et ce travail se manifeste par la dispersion ou la séparation des éléments du deuxième corps.

Cette idée n'a pas trouvé de partisans, et, dans ces derniers temps, on en a admis une autre assez générale qui attribue le grand fait naturel du retour au règne inorganique, des organismes élevés ou de leurs parties, à la nutrition et au développement d'êtres organisés inférieurs, théo-

(1) *Extrait des Comptes rendus des séances de l'Académie de Bavière*, t. II; *1869*.

rie qui nous ramène, sous une forme moderne, la vieille force vitale du siècle dernier pour l'explication des phénomènes chimiques, même les plus simples.

« La fermentation, a dit Mitscherlich (*Ann. de Chimie et de Pharmacie*, t. XLVIII, p. 126), est produite par un organisme végétal et la putréfaction par un organisme animal, » et vingt-six ans après Mitscherlich, M. Pasteur décrit des espèces particulières de champignons ; il attribue à l'une la fermentation acétique, à une autre la fermentation lactique, à une troisième et à une quatrième la fermentation visqueuse, et il trouve d'autre part, dans les vibrions, la cause des fermentations butyrique et tartrique, qui sont voisines de la putréfaction.

Les propriétés de ces ferments vivants sont très-particulières.

Le ferment acétique, d'après M. Pasteur, est si semblable au ferment lactique, que souvent on ne peut les distinguer au microscope; d'autre part, le ferment lactique, à l'état pur, ressemble à la levûre de la bière (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 903; 1857). L'action de ces ferments est très-diverse.

D'après M. Pasteur, l'acide acétique est le produit du *mycoderma aceti*, mère du vinaigre; mais il donne aussi naissance à l'acide succinique (*Bulletin de la Société chimique*, p. 52; 1862), et Thomson a trouvé qu'il engendre aussi la fermentation alcoolique, quand il est au contact du sucre (voir *Ann. de Chimie et de Pharmacie*, t. LXXXIII, p. 90). M. Pasteur trouve que les phosphates et les alcalis sont des principes nécessaires à la mère du vinaigre; au contraire, M. Mulder assure qu'elle ne laisse pas traces de cendres (voir *Annales de Chimie et de Pharmacie*, t. XLVI, p. 24).

Le champignon lactique se comporte d'une manière encore plus curieuse, car il ne se borne pas à faire de l'acide lactique; il va bien plus loin : il fait aussi de l'acide buty-

rique, de la mannite, du mucilage et même de l'alcool (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 913; 1857).

Laisse-t-on du sucre fermenter avec de la levûre de bière et le liquide fermenté exposé à l'air sans en ôter la levûre, il se forme à sa surface une pellicule qui, peu à peu, transforme l'alcool en acide acétique; un peu de cette pellicule, au contact de la craie et du sucre, change le sucre en acide lactique.

On vient de dire que, dans certains cas, le ferment lactique peut produire de l'acide butyrique; mais, d'après M. Pasteur, le ferment butyrique spécial est un infusoire; l'air atmosphérique lui est nuisible; l'arrivée de l'air le tue. Au contraire. MM. Maddvell et Engelhard ont trouvé que du lactate de chaux deux fois recristallisé, et *ne contenant par conséquent plus du tout de ferment lactique*, était parfaitement capable de subir la fermentation butyrique, et, dans une expérience faite contradictoirement avec les idées de M. Pasteur, ils ont observé que *l'afflux d'air favorise cette fermentation butyrique* (voir *Annales de Chimie et de Pharmacie*, t. XLVIII, p. 86).

D'après M. Pasteur, on peut semer le ferment butyrique comme la levûre de bière; il dit que dans des milieux convenables, par exemple des solutions de sucre, d'ammoniaque et de phosphate, il se multiplie en donnant de l'acide butyrique. Mais si l'ensemencement et la multiplication du ferment butyrique sont comme ceux de la levûre de bière, il me semble qu'il n'y a pas lieu d'en espérer beaucoup de succès. Il est visible que les observations sur ces ferments vivants sont très-superficielles et contradictoires, de sorte qu'on ne peut pas dire que, dans les douze années qui viennent de s'écouler, on ait acquis des idées plus précises sur leur nature et leur mode d'action.

Au sujet de la part que prennent les êtres vivants à la *putréfaction*, van den Broek s'exprime très-nettement

comme il suit : « L'observation microscopique des cinq substances que j'ai nommées (albumine, jaune d'œuf, sang artériel, bile et urine de chien et de bœuf) m'a montré qu'il n'y a aucune relation entre la putréfaction, la production et le développement des vibrions. » (Voir *Annales de Chimie et de Pharmacie*, t. CXV, p. 79.)

A l'instant où l'on sépare du corps vivant un morceau de muscle, il s'y produit un changement; peu d'heures après, sa réaction est acide, les substances coagulables du muscle se coagulent, le contenu de la fibre musculaire devient plus ferme, prend un aspect terne et s'épaissit. Le muscle se raccourcit et grossit; c'est ce qu'on appelle la *raideur cadavérique;* au bout de quelque temps, cette raideur se détend, l'acidité augmente, puis passe à une réaction alcaline; on remarque alors la production de matières infectes.

Si les ferments organisés n'ont aucune part à la formation des premiers produits qui s'engendrent dans la substance musculaire, jusqu'à l'apparition de la raideur cadavérique, — et je pense qu'il n'y a pas de physiologiste qui leur attribue ici la moindre part, — il est difficile de comprendre que ces ferments soient la cause des modifications ultérieures.

Les champignons et les vibrions ont une relation naturelle avec les matières organiques, eu égard à leur développement et à leur nutrition, et il est assez rare qu'on n'en trouve pas dans les conditions ordinaires où des substances pourrissent et se décomposent; or, suivant qu'un observateur en trouve ou n'en trouve pas, les idées oscillent à droite et à gauche; mais c'est en vain qu'on attendra une décision sur le rôle de ces êtres par des observations microscopiques.

La fermentation acétique, si l'on désigne de ce nom la formation de l'acide acétique à l'aide de l'alcool, est parfaitement connue et étudiée au point de vue chimique.

M. Pasteur nous a appris « que la formation du vinaigre est un phénomène de fermentation, produit par le *myco-derma aceti.* »

« Dans la culture du *mycoderma aceti* sur des liquides alcooliques, l'alcool se change en acide acétique, en passant par l'état d'aldéhyde. La mère du vinaigre ne fonctionne que quand elle est en rapport direct avec l'air, et point quand elle est submergée; elle a d'ailleurs besoin, pour se nourrir, de phosphates et d'albumine. » (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LVIII, p. 142; 1864.)

Nous avons cru jusqu'ici que la production de l'acide acétique était très-claire et se faisait aux dépens de l'alcool par une simple oxydation.

Du platine finement divisé, condensant l'oxygène à sa surface, change l'alcool en aldéhyde et acide acétique.

Or on sait, par les belles recherches de Schönbein, qu'une foule de matières organiques absorbent l'oxygène de l'air, et ont assez longtemps, comme le platine, la propriété d'oxyder d'autres substances. On peut, par exemple, à l'aide de l'huile de térébenthine, de l'éther, de l'aldéhyde, de l'huile d'amandes amères, agitées au contact de l'air, transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique, détruire la teinture d'indigo comme avec de l'eau chlorée; l'acide sulfureux lui-même et beaucoup de matières organiques solides possèdent, après avoir absorbé de l'oxygène, le pouvoir d'oxyder à la température ordinaire d'autres substances organiques et inorganiques.

Cette propriété remarquable existe chez les substances organiques solides qui sont en état de décomposition ou de putréfaction, ainsi que de Saussure l'a découvert il y a plus de trente ans (*Bibliothèque universelle de Genève,* février 1834); ses belles expériences sont dignes, je crois, d'être rappelées au souvenir des chimistes.

« *Si l'on met* sous une cloche avec de l'oxygène, du ter-

reau ou l'humus contenu dans diverses espèces de sol, ou bien des graines humides commençant à fermenter, l'oxygène se change peu à peu en acide carbonique. » Cela n'a rien de bien étonnant, mais voici qui l'est davantage. « Si l'on mélange de l'hydrogène avec cet oxygène, il s'oxyde et donne de l'eau. Pour 2 volumes d'hydrogène, il disparaît 1 volume d'oxygène.

» L'hydrogène carboné, l'oxyde de carbone et l'hydrogène obtenu en décomposant l'eau par le fer au rouge ne disparaissent pas quand on les substitue à l'hydrogène ordinaire obtenu par le zinc et un acide. Ces matières en décomposition agissent sur le mélange d'hydrogène et d'oxygène comme des lames de platine propres, et les gaz qui empêchent l'action du platine, comme l'oxyde de carbone et le gaz oléfiant, empêchent aussi ici la combinaison. »

Rien n'est plus clair, je pense, que cette oxydation de l'hydrogène en contact avec les substances en décomposition et l'oxygène : c'est une action purement chimique qui s'explique par les expériences de Schönbein et par la formation d'oxygène ozonisé ou d'eau oxygénée.

L'oxydation de l'ammoniaque pour faire de l'acide nitrique en présence des alcalis, dans les sels où il y a de l'humus, repose sur le même principe.

Il est manifeste que des substances en décomposition sont capables de condenser l'oxygène de l'air et de le restituer à un état où il est susceptible de se combiner à d'autres matières qui, sans l'intermédiaire de ces substances attirant l'oxygène, ne se combineraient pas avec lui à basse température.

Que l'on imagine à la place de l'hydrogène des expériences de de Saussure de la vapeur d'alcool en contact avec du bois en décomposition ou une autre matière organique semblable, et on a l'explication de l'acétification de l'alcool. Par l'oxydation de son hydrogène, l'alcool devient d'abord aldéhyde et celle-ci absorbe ensuite de l'oxy-

gène pour devenir acide acétique. La théorie de l'acétification a été établie, comme l'on sait, par Döbereiner, à l'aide de son expérience sur l'action de la mousse de platine en présence de l'air et de la vapeur d'alcool; et c'est sur cette théorie que repose le procédé de fabrication rapide de vinaigre par l'alcool étendu, usité en Allemagne et en d'autres pays et pratiqué d'abord en 1823 par Schützenbach.

Dans ces fabriques, que ce n'est pas ici le lieu de décrire davantage, les intermédiaires de l'action oxydante sont des copeaux de bois ou du charbon de bois en gros morceaux.

Dans celle qui a été installée dans cette ville par M. Riemerschmied, et qui est une des plus grandes et des mieux conduites qui soient en Allemagne, l'alcool dilué ne reçoit, pendant tout le cours de la fabrication, aucune addition étrangère, et, en dehors de l'air et des surfaces de bois et de charbon, rien ne peut agir sur lui; on n'y mélange à son arrivée qu'un peu de vinaigre inachevé provenant de l'opération précédente.

Ayant demandé à M. Riemerschmied quelle action exerçait le *mycoderma aceti* dans la formation du vinaigre, j'en ai obtenu les renseignements suivants : « accompagnant un échantillon de copeau de bois de hêtre pris à la couche inférieure d'un tonneau vinaigrant, où il sert depuis vingt-cinq ans sans interruption et d'une manière aussi efficace. D'autres copeaux qui servent depuis trente ans, sans laisser rien à désirer pour la formation du vinaigre, ne sont pas à ma portée en ce moment. Autant qu'on puisse les observer, ils sont exempts de *mycoderma aceti*, et il n'y a qu'un dépôt d'impuretés qui les enduit, surtout dans les couches supérieures, et qui provient des dépôts occasionnés par le vinaigre tombant goutte à goutte par dessus. Le tonneau à vinaigre a environ 1 mètre de diamètre et $2^{m},50$ *de haut*, déduction faite de l'espace occupé par les liquides,

et il vinaigre en vingt-quatre heures : 2,75 à 3,20 litres d'alcool absolu. »

D'après ces données un tonneau travaillant continuellement pourrait changer en vinaigre un hectolitre de vin à 9 pour 100 d'alcool, en trois jours, ce qui fait 120 hectolitres par an.

Si la production du vinaigre était due à la croissance et au développement de la mère, on admettra bien que ce champignon devrait se multiplier à un degré quelconque dans le vinaigre produit, que l'on emploie soit de l'alcool, soit des liquides fermentés.

Il est bien vrai que c'est ce qui a lieu quand on emploie le vin, et surtout quand on se sert de moût de bière fermenté, qui contient en abondance des matières azotées et du phosphate, pour nourrir le *mycoderma aceti*. Dans les fabriques qui emploient ce moût de bière pour faire le vinaigre, cette formation est une source de pertes continuelles, parce qu'elle envahit peu à peu les interstices des copeaux ou des charbons, où l'air devrait circuler, ce qui fait cesser la production de vinaigre.

Mais avec l'alcool dilué, qui sert à la fabrication rapide du vinaigre, les éléments de nutrition des champignons sont exclus, et le vinaigre se fait sans leur intervention. Si l'alcool contient un peu d'alcool amylique, il en résulte un peu d'acide valérianique, dont on aime la présence dans le vinaigre.

Sur le copeau de bois qui a servi vingt-cinq ans dans la fabrique de Riemerschmied, il n'y avait aucune trace de *mycoderma* visible même au microscope; il avait la couleur brune de bois qui se décompose, mais sa structure n'était pas altérée.

Il est hors de doute que la mère de vinaigre peut opérer la transformation d'alcool en vinaigre, mais cette action ne repose point sur un fait physiologique. Pour devenir vinaigre, l'alcool n'a besoin que d'oxygène, que le myco-

derma, par sa propre substance, ne peut pas lui fournir et ne lui fournit pas. L'analyse de l'air qui sort du tonneau de fabrication prouve que l'oxygène qui se porte sur l'alcool lui est emprunté; la seule part que puisse prendre à cela la mère du vinaigre ne peut être que de servir d'intermédiaire; elle n'agit que par une propriété chimique, et cette plante vivante peut être remplacée par une foule de substances mortes ou de portions de plantes ([1]).

Ces faits bien connus et bien établis montrent que la *formation de vinaigre par l'alcool n'est pas due à une cause physiologique : l'acide acétique n'est pas une production du* mycoderma aceti; *il est produit par un fait d'oxydation.*

Tous les phénomènes de décomposition des matières organiques peuvent, selon moi, se classer en trois groupes.

Le premier comprend les fermentations alcoolique, lactique, butyrique, et la putréfaction des matières animales: elles poursuivent leur cours, une fois commencées, sans que l'oxygène de l'air intervienne davantage.

Le deuxième et le troisième groupe comprennent la formation des acides acétique, nitrique, etc., et la fermenta-

---

([1]) Après la fermentation de la bière et du moût de vin pauvre en sucre, il reste une matière azotée très-abondante, qui, par son avidité pour l'oxygène, est une cause importante d'altération et d'acétification du vin.

Dans la fabrication de la bière, on ajoute du gypse au moût qui cuit, afin de diminuer sa teneur en matières azotées, et l'on fait opérer la fermentation à une très-basse température pour empêcher la formation du vinaigre, ce qui ne réussit pas entièrement.

Dans la fabrication de l'alcool avec les pommes de terre et surtout le maïs, on a trouvé depuis quelques années que l'acide sulfureux fournissait un très-bon moyen pour empêcher les pertes d'alcool par production de vinaigre. En Autriche et Hongrie, cette découverte a été achetée fort cher, comme un secret, par quelques fabricants. On emploie des appareils convenables en fonte, où l'on chauffe de l'acide sulfurique avec du charbon de bois; l'acide sulfureux produit est dissous dans l'eau, et c'est avec cette eau que l'on fait le moût de maïs. Une proportion modérée d'acide sulfureux n'a pour ainsi dire pas d'influence sur la fermentation du moût de bière et du sucre par la *levûre de bière*; je m'en suis convaincu par mes propres expériences.

tion de l'urine : dans ces deux groupes, l'oxygène de l'air prend une part essentielle à l'action dont il s'agit.

Cette propriété de la fermentation de l'urine, ou d'une des sortes de fermentation de l'urine, a été observée par Gay-Lussac ; il a trouvé que l'urine fraîche dans un vase de verre propre, complétement rempli, reste un mois sans se décomposer ; dans un vase à demi-occupé par l'air, l'oxygène est absorbé, et une quantité proportionnelle d'urée se change en acide carbonique et ammoniaque ; la décomposition s'arrête alors, et ne reprend son cours que quand on renouvelle l'oxygène, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'urée.

En même temps que l'urée se décompose, les matières colorées de l'urine s'oxydent, et il se forme un peu d'acide acétique.

La fermentation de l'urine offre cette circonstance particulière qu'il y a deux réactions simultanées : une oxydation et un dédoublement ; tandis qu'une ou plusieurs parties de l'urine s'oxydent, elles agissent, probablement par cet acte même d'oxydation, sur l'urée, comme le ferait un ferment, par la levûre de bière sur le sucre : l'urée prend les éléments de l'eau et se divise comme le fait le sucre, et sans participer à l'oxydation ; du reste il y a aussi des fermentations de cette sorte dans les matières animales, quand l'air n'est pas exclu pendant leur putréfaction.

La fermentation de la dextrine dans le moût de bière offre un phénomène tout semblable.

J'ai eu l'occasion de voir confirmer, par une longue série d'expériences entreprises par le Dr Lermer dans mon laboratoire, les observations de Musculus sur l'action que la diastase exerce sur la fécule dont elle ne transforme qu'une partie en sucre.

Quand on fait du moût d'orge, il y a un grand excès de diastase en présence de la fécule ; cependant dans les conditions les meilleures, il ne se forme qu'une quantité de

sucre correspondant à la moitié de la fécule. Du malt qui, étant chauffé douze heures avec l'acide chlorhydrique étendu, donnait 64 pour 100 de sucre, n'en a donné que 34 quand on l'a employé à faire du moût, jusqu'à cessation de toute réaction de l'iode. Une solution de dextrine additionnée de levûre de bière ne fermente pas, mais si l'on ajoute du sucre, celui-ci entraîne une grande partie de la dextrine à se décomposer en alcool et acide carbonique ([1]).

L'influence du mouvement par lequel les atomes du sucre s'étaient décomposés sous l'action de la levûre paraît ici bien évidente sur la dextrine, laquelle n'est pas influencée par la levûre; avant que la dextrine ne se décompose en alcool et acide carbonique, il faut qu'elle se soit transformée en sucre ([2]).

En dehors de la levûre de bière et de la mère de vinaigre que l'on se procure facilement en quantité, et qu'on peut préparer pures, les autres ferments sont à peine connus dans leurs actions chimiques; il faut espérer qu'une étude plus approfondie de leurs propriétés nous expliquera leur influence sur la formation des acides lactique, butyzique, etc., d'une manière semblable à la décomposition du

---

([1]) 300 centimètres cubes d'un moût contenant 8gr,469 de sucre furent abandonnés à l'action de 10 centimètres cubes de levûre à 18 degrés C.; au bout de six jours, tout le sucre avait disparu; on détermina l'alcool du liquide, il y en avait 17gr,65 de densité 0°,94, ce qui fait 6gr,949 d'alcool pur. D'après sa teneur en sucre, le liquide n'aurait dû fournir que 4gr,317 d'alcool.

([2]) De 385 centimètres cubes de moût de la brasserie de Sedlmayer, qui contenait 22gr,86 de sucre, on eut, par fermentation et distillation, 25gr,72 d'alcool à 0,869, ce qui fait 18 grammes d'alcool absolu. D'après la teneur en sucre, on n'aurait dû avoir que 11gr,683 d'alcool, et l'excédant ne pourrait, dans ces deux expériences, être attribué qu'à la dextrine. La quantité de dextrine qui se décompose par fermentation paraît, du reste, dépendre beaucoup de la température du moût fermentant. De 500 centimètres cubes du même moût fermenté dans la cave de M. Sedlmayer à 8 degrés C., on obtient 13gr,897 d'alcool; il y avait dans le moût 28gr,125 de sucre, ce qui aurait pu fournir 14gr,37 d'alcool.

sucre dans la fermentation alcoolique ou à la formation de l'acide acétique par le *mycoderma aceti.*

On pourrait prévoir que puisque l'action de la levûre de bière dans la fermentation alcoolique est due à des causes ou des actions chimiques, les influences chimiques extérieures doivent aussi exercer une certaine influence sur le cours de la fermentation,

Il existe déjà beaucoup d'observations sur l'influence des agents chimiques sur la fermentation du sucre, et bien que beaucoup des résultats que j'ai obtenus soient déjà connus, il peut toujours être de quelque intérêt de les constater.

Une trace d'oxyde de mercure empêche entièrement l'action de la levûre sur le sucre (Colin). L'oxyde de mercure agit entièrement de même sur l'eau de levûre, car si l'on ajoute à cette eau, de l'oxyde rouge fraîchement précipité, que l'on filtre, et qu'on mêle le liquide limpide avec une solution de sucre de canne, ce sucre n'est pas changé en sucre de raisin.

Les sels de cuivre ont la même action sur les mélanges fermentescibles. La levûre absorbe le vitriol, et se colore en vert; à cet état, elle n'agit plus sur le sucre.

Les sels de fer ajoutés au mélange fermentescible colorent la levûre en jaune sale; deux ou trois jours après, la levûre se décolore, et il s'établit une fermentation lente et régulière.

Pour éviter les répétitions, je remarque ici que j'ai employé dans toutes les expériences suivantes des mélanges contenant 5 grammes de sucre et autant de levûre de bière lavée et pure, puis du liquide, de sorte que, tout compris, le volume fût de 100 centimètres cubes; on ajoutait diverses substances à chacun des mélanges pour essayer leur action; l'un d'entre eux restait sans addition et servait de témoin.

Lorsque dans les divers mélanges, la fermentation s'accomplissait en des temps inégaux ou dans des proportions inégales, on le reconnaissait facilement en déterminant la

dose de sucre à la fin de l'expérience : si le mélange témoin en contenait moins que tel ou tel autre, il est évident que dans ce dernier, la fermentation avait été retardée.

Pour déterminer le sucre, on employait en général la méthode de Fehling et une autre, où l'on se sert de cyanure de mercure, qui est très-exacte, et que je décrirai plus tard.

Les chlorures de sodium et de potassium paraissent également favoriser un peu la fermentation. Dans les mélanges où étaient ces sels, il y avait environ 5 $\frac{1}{2}$ pour 100 de sucre décomposé en seize heures.

En ajoutant aux mélanges fermentescibles de la potasse ou de la soude caustique, ou de l'ammoniaque, afin de donner au liquide une forte réaction alcaline, on n'empêchait pas la fermentation d'avoir lieu, mais il s'écoulait beaucoup de temps avant que le dégagement gazeux ne fût visible, parce que l'acide carbonique était absorbé par les alcalis, jusqu'à ce qu'il y eut formation de bicarbonates.

Chloroforme. — Le chloroforme ralentit fortement la fermentation.

En ajoutant 30 centimètres cubes d'une solution filtrée limpide de chloroforme dans l'eau chaude, ne présentant pas de gouttelettes en suspension, on obtient au bout de quinze à dix-huit heures de fermentation les quantités de sucre suivantes décomposées :

	1.	2.	3.
	gr	gr	gr
Mélange avec chloroforme..	0,240	1,240	4,000
Mélange témoin..........	1,670	2,230	4,340

On ne rechercha le sucre de ces mélanges qu'au bout de dix-huit heures pour le premier, quinze pour le deuxième et quarante heures pour le troisième. Pour 100 de sucre décomposé dans le lot témoin, on n'avait dans le même temps avec le chloroforme que 14 pour 100 dans l'essai 1, *et 55 pour 100* dansl'essai 2.

Du reste ce corps se dissout fort peu dans l'eau, et quand l'eau est saturée d'un égal volume de vapeur de chloroforme, cela forme seulement $\frac{1}{3}$ du volume du mélange fermentescible; on peut donc dire à juste titre que l'action du chloroforme sur la levûre est très-puissante. Quelques gouttes de chloroforme dans 100 centimètres cubes de mélange empêchent entièrement la fermentation.

Quinine. — Mes expériences sur l'action de la quinine confirment les résultats déjà obtenus par le Dr Kerner et d'autres : la fermentation est ralentie par de faibles proportions de quinine et arrêtée entièrement par des quantités plus fortes. Par l'addition de $0^{gr},2$ de sulfate de quinine, le mélange contenait encore $4^{gr},75$ de sucre au bout de quarante-huit heures, tandis que, dans le lot témoin, les 5 grammes étaient entièrement décomposés.

Nicotine. — La nicotine en solution neutre paraît favoriser un peu la fermentation. On ajoute $0^{gr},5$ de chlorhydrate de nicotine, et quatorze heures après le sucre décomposé était, comparé à celui du lot témoin, comme 11 : 10; il restait dans ce dernier $\frac{1}{10}$ de sucre non altéré; au bout de trente-six heures la proportion était de 29,5 à 26,5, ce qui est la même chose; dans les deux essais l'accélération était donc la même.

Strychnine. —La strychnine agit d'une manière spéciale; de petites quantités favorisent d'abord la fermentation, puis la ralentissent : le mélange auquel on avait ajouté de la strychnine donna dans les six premières heures bien plus de gaz que le lot témoin; il écumait davantage, et cette écume débordait par-dessus le vase.

Dans deux essais dont l'un reçut $0^{gr},01$, l'autre $0^{gr},10$ de chlorhydrate de strychnine, les quantités de sucre fermenté au bout de quatre heures étaient, comparées à celles du lot témoin, comme 15 : 14 : 13; au bout de dix-huit heures comme 24 : 24 : 25,7; il semble donc que l'accélération ait eu lieu au début, et qu'ensuite il y ait eu ralentissement.

Le ralentissement est encore plus net, quand on force la dose de strychnine; avec $0^{gr},20$ de chlorhydrate, on eut $3^{gr},090$ de sucre décomposé, quand le lot témoin en offrit $3^{gr},680$.

Créatine et créatinine. — De ces deux susbtances, la première paraît ralentir et la deuxième favoriser la fermentation; et dans cette action la créatine se change partiellement en créatinine.

Acide cyanhydrique. — Il suffit de quantités excessivement faibles de cet acide pour ralentir et même supprimer la fermentation.

Un mélange où l'on ajoute $0^{cc},3$ d'acide dilué correspondant à $0^{gr},018$ d'acide anhydre, on eut au bout de seize heures $0^{gr},60$ de sucre détruit, quand le lot témoin en avait $3^{gr},40$, c'est-à-dire environ six fois plus; en mettant un peu plus d'acide, il n'y aurait plus fermentation.

L'acide cyanhydrique n'arrête pas l'action des matières organiques de l'eau de levûre sur le sucre de canne. En mélangeant de l'eau de levûre, quelques gouttes d'acide prussique et une solution de sucre de canne, on trouve au bout de quelques heures qu'il s'est formé du sucre de raisin; que l'on sature le liquide d'oxyde de mercure, qu'on filtre, qu'on chauffe avec une lessive de soude, on aura un précipité gris de mercure métallique. La propriété de réduire le cyanure de mercure dans une liqueur alcaline est propre au sucre de raisin; celui de canne ne la possède pas.

L'acide prussique aura pourtant une action curieuse sur l'eau de levûre : on sait que cette eau exposée à l'air et à l'oxygène se trouble et dépose un précipité blanc floconneux; souvent aussi il se fait une pellicule à la surface. Le changement paraît être tout à fait empêché par l'acide prussique; une trace de ce corps conserve l'eau de levûre limpide pendant une semaine, et l'on n'y remarque ni précipité ni moisissure.

Schönbein a déjà observé le ralentissement de la fermen-

tation par l'acide prussique; il paraît digne de remarque que la propriété de la levûre d'exciter la fermentation ne se trouve pas détruite, car de la levûre, laissée longtemps au contact d'un acide prussique assez fort, produisit une fermentation tout à fait normale dans l'eau sucrée, après qu'on l'eut débarrassée de l'acide par le lavage.

Il paraît, d'après cela, que l'acide prussique ne décompose pas l'intérieur de la cellule et ne se combine pas d'une manière durable avec ses éléments; seulement, sa présence agit comme l'eau faible de créosote ou l'acide carbolique pour empêcher le mouvement interne qui a lieu dans la cellule.

Si l'on met de la levûre au contact d'eau chargée d'eau oxygénée, celle-ci se décompose vivement en donnant du gaz oxygène, ainsi que l'a découvert Schlossberger; l'addition d'acide prussique à la levûre empêche cette action sur l'eau oxygénée, et l'on ne voit plus de gaz se dégager.

Cette propriété rappelle les observations remarquables de Schönbein sur l'action de l'acide prussique sur la matière colorante du sang et les matières putrescibles; on sait en effet qu'il a vu le sang frais ou délayé d'eau, et mêlé à une solution d'eau oxygénée, détruire l'état d'équilibre des parties de cette substance instable, en la décomposant en eau et en gaz oxygène qui se dégage vivement; et en outre que l'addition d'une très-faible dose d'acide prussique détruit entièrement cette propriété décomposante du sang, et rend le mélange brun foncé, comme le ferait l'hydrogène sulfuré.

On sait que le sérum du sang étant pur et limpide, et concentré tel qu'il est dans le sang, peut rester une semaine à l'air sans pourrir, tandis que le sang défibriné, contenant par conséquent le sérum mêlé aux globules, passe très-vite à un état de putréfaction avancée.

La matière colorante du sang agit ici, à ce qu'il paraît, sur l'albumine, comme la levûre agit sur le sucre.

L'addition de $\frac{1}{1000}$ d'acide prussique au sang empêche sa putréfaction pour longtemps, de même qu'elle arrête la fermentation du sucre.

La strychnine, la quinine, l'acide pyrogallique, l'oxyde de mercure lavé n'empêchent pas l'action de la couleur du sang sur l'eau oxygénée, pas plus que le chloroforme et l'hydrate de chloral; le chloroforme donne au sang dilué d'eau une couleur bien plus claire, et le choral une couleur bien plus foncée, même en solution faiblement acide.

Thenard avait observé déjà que la fibrine fraîche, blanche, bien lavée exerce sur l'eau oxygénée la même action que Schönbein a trouvée plus tard de la part de la matière colorante rouge; dans une solution aqueuse d'eau oxygénée, chaque fibre de fibrine se revêt de bulles de gaz et monte à la surface du liquide.

Laisse-t-on la fibrine du sang s'humecter pendant une heure de quelques gouttes d'acide prussique étendu, on voit que son action sur l'eau oxygénée en est aussitôt arrêtée.

La manière dont se comporte la cellule de levûre de bière à l'égard des agents chimiques : strychnine, chloroforme, quinine, acide prussique, offre quelque ressemblance avec l'action de divers procédés thérapeutiques sur certaines parties du corps des animaux vivants; à ce point de vue, cela pourrait peut-être offrir quelque intérêt.

Il est assez surprenant que la levûre de bière, qui est une cellule végétale, ait une composition si voisine, chimiquement, des formations animales; la différence principale réside dans la paroi de la cellule qui est exempte d'azote dans la levûre de bière. Les substances inorganiques sont les mêmes et ressemblent beaucoup à celles des muscles par une forte proportion de potasse et d'acide phosphorique; c'est aussi à peine si les produits de sa putréfaction diffèrent de ceux d'une substante animale.

Nous admettons que dans la cellule vivante des corps des animaux il y a perpétuellement une transformation, un

renouvellement de substance, tout comme dans la cellule de levûre, et que l'action de beaucoup de médicaments sur le corps vivant, de la quinine, du chloroforme, de l'acide prussique, etc., repose essentiellement sur l'influence qu'ils exercent sur ce mouvement normal : ils changent l'état et la fonction régulière des nerfs, en changeant le mouvement qui s'accomplit dans ces nerfs eux-mêmes Maintes actions d'agents chimiques, telles que celle de l'hydrogène sulfuré et de l'acide pyrogallique sur le sang, sont de nature purement chimique ; mais celles de la quinine, de l'acide prussique et de la strychnine ne sont pas aussi simples et ne s'expliquent pas uniquement par des combinaisons et des décompositions chimiques.

Nous pouvons comparer le foie et certaines glandes à un amas de cellules de levûre, où il se forme des combinaisons particulières pendant qu'elles se constituent avec les éléments du sang ; ces combinaisons forment le contenu des cellules et sont d'une nature instable ; leurs éléments se séparent bientôt ou se groupent autrement, en exerçant une action spéciale sur le sang et ses éléments, tout comme les cellules de levûre le font à l'égard du moût de bière décomposant le sucre et se régénérant de nouveau en même temps. Je rappellerai comme très-significative, sous ce rapport, l'observation faite récemment par M. Schmülewitsch et sous la direction de M. Lüdwig, savoir, que le foie d'un lapin fraîchement tué, traversé par le sang défibriné d'un chien, sécrète de la bile pendant une heure, et cette autre observation de M. Bernard, que le foie sécrète du sucre, même quand on cesse de nourrir l'animal avec de la chair.

Un foie de veau frais, coupé en morceaux et laissé dans l'eau de 39 à 40 degrés C. pendant quatre à six heures, laisse dégager de grosses bulles d'hydrogène pur sans répandre la moindre odeur ; ce fait se rapporte, je pense, à ce puissant ordre de transformations dont on vient de parler ;

et quand on apprécie le rôle que joue dans la digestion une matière organique présente dans la sécrétion acide des glandes de l'estomac et qu'on se rappelle les propriétés de la salive et du suc pancréatique, on ne peut guère se défendre de cette idée qu'une foule de phénomènes qui se passent dans le corps des animaux sont dépendants des mêmes causes qui donnent à la levûre de bière ses propriétés si remarquables.

NOUVELLE MÉTHODE POUR LA SYNTHÈSE DES ACIDES ORGANIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

1. Entre la formule de l'acétylène et celle de l'acide acétique, il existe une relation très-simple : il suffit, en effet, d'ajouter à la première 2 équivalents d'oxygène et 2 équivalents d'eau pour obtenir la seconde :

$$C^4H^2 + O^2 = C^4H^4O^4;$$

de même l'allylène comparé à l'acide propionique :

$$C^6H^4 + O^2 = C^6H^6O^4,$$

comparaison qu'il est facile de généraliser.

C'est cette relation de formule que j'ai réalisée par expérience.

2. J'ai opéré d'abord avec l'oxygène libre. Ayant abandonné à dessein un mélange renfermant 1 volume d'acétylène et 20 volumes d'air, dans un grand flacon, à la température ordinaire et à la lumière diffuse, en présence d'une solution étendue de potasse, j'ai analysé les produits *six mois après*. L'acétylène avait en grande partie disparu,

ainsi qu'un volume d'oxygène, voisin de la moitié de celui de l'acétylène. La moitié de ces corps, et même un peu plus, s'était changée en acide acétique, que j'ai isolé et caractérisé. La réaction cherchée a donc lieu, et elle a lieu de la façon la plus directe :

$$C^4H^2 + KO, HO + O^2 = C^4H^3KO^4.$$

Cependant une autre portion du carbure, un peu plus faible que la première, avait engendré, en se condensant, une matière bitumineuse, formée de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. La production immédiate de cette matière, au moyen de l'oxygène libre et d'un carbure d'hydrogène, semblera peut-être de nature à jeter quelque jour sur l'origine de certains bitumes naturels.

3. L'acétylène peut être changé en acide acétique d'une manière plus complète au moyen de l'*acide chromique pur*. L'action varie avec la concentration du réactif.

Opère-t-on sur le gaz acétylène, en présence d'une petite quantité d'eau, l'action est brusque, violente, accompagnée par un grand dégagement de chaleur; elle engendre alors les acides carbonique et formique, ainsi qu'une quantité variable d'acide acétique.

Pour obtenir ce dernier à l'état de pureté, il convient de modérer la réaction et d'opérer sur une dissolution aqueuse d'acétylène. On y ajoute l'acide chromique et l'on abandonne le tout à la température ordinaire. Peu à peu, la liqueur brunit : au bout de quelques jours, l'acétylène a disparu. On distille alors et l'on sature la liqueur distillée par le carbonate de baryte. J'ai ainsi obtenu l'acétate de baryte cristallisé et parfaitement pur :

$$Ba = 53,6; \quad \text{théorie} : 53,7.$$

4. Le réactif employé dans ces expériences mérite quelque attention. Il ne doit pas être confondu avec le mélange ordinaire de bichromate de potasse et d'acide sulfurique,

regardé comme équivalent à l'acide chromique par la plupart des chimistes. L'acide chromique pur [1], et aussi exempt que possible d'acide sulfurique, agit tout autrement et avec beaucoup plus de modération, malgré la violence apparente de sa première attaque. En effet, j'ai déjà montré [2] que l'acide chromique pur transforme l'éthylène (vers 120 degrés seulement) en aldéhyde, le propylène en acétone (vers 30 à 40 degrés), le camphène en camphre, etc., toutes réactions que le mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique ne produit pas, parce qu'il dépasse le but.

Cette diversité répond à celle des produits formés aux dépens de l'acide chromique. En effet, le bichromate de potasse et l'acide sulfurique produisent de l'alun de chrome, avec perte de la *moitié* de l'oxygène de l'acide chromique :

$$2CrO^3,KO + 4(SO^3, HO)$$
$$= (KO, SO^3 + Cr^2O^3, 3SO^3) + 4HO + O^3;$$

tandis que l'acide chromique pur cède aux carbures seulement *le cinquième* de son oxygène, en se changeant en un chromate de sesquioxyde de chrome, sel très-soluble analogue au sulfate ferrique :

$$5CrO^3 = Cr^2O^3, 3CrO^3 + O^3.$$

L'action de l'acide chromique pur sur les carbures d'hydrogène a lieu dès la température ordinaire : elle peut être accélérée par la chaleur, ou ralentie à volonté par la dilution des dissolutions et l'abaissement de la température. En brusquant les réactions sur les carbures, on obtient surtout les composés neutres (aldéhydes, acétones, camphre, etc.). En ralentissant les réactions, on forme de préférence les

---

(1) Il convient d'opérer avec cet acide cristallisé en grosses aiguilles, de préférence à la bouillie cristalline que l'on trouve d'ordinaire dans le commerce, laquelle renferme une quantité considérable d'acide sulfurique.

(2) Ce Recueil, t. XIX, p. 427.

acides, et surtout ceux qui renferment la même proportion de carbone que le carbure mis en expérience.

Les réactions oxydantes réalisées au moyen de l'acide chromique pur, étant plus modérées que les réactions exercées par un mélange de bichromate et d'acide sulfurique, devront être étudiées de préférence, toutes les fois que l'on cherchera à discuter la constitution d'un principe organique.

On remarquera d'ailleurs que l'*on peut obtenir au moyen d'un seul et même principe*, tel que l'acétylène, *soit l'acide acétique, soit l'acide formique*, *suivant l'intensité de la réaction*; ce qui prouve combien il faut mettre de réserve dans les inductions négatives tirées des essais de cette nature.

5. J'ai répété les mêmes expériences sur l'allylène, homologue de l'acétylène, et j'ai obtenu l'acide propionique, homologue de l'acide acétique :

$$C^6H^4 + O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^4.$$

Cet acide a été isolé et caractérisé. J'ai analysé le propionate de baryte cristallisé :

$$Ba = 48,7; \quad \text{théorie} : 48,4.$$

La formation de l'acide propionique est accompagnée par celle de quantités variables d'acides acétique et formique, produits d'une oxydation plus avancée.

J'ai exécuté la même transformation sur l'allylène de deux origines, savoir :

1° L'allylène dérivé du bromure de propylène, par la réaction de la potasse alcoolique; le propylène employé avait été préparé d'ailleurs avec le mercure et l'éther allyliodhydrique;

2° L'allylène dérivé de l'acétone monochlorhydrique, traité par la potasse alcoolique; l'acétone chlorhydrique étant obtenu lui-même au moyen du perchlorure de phos-

phore et de l'acétone (préparé avec les acétates). Avec le dernier carbure, la proportion d'acide acétique était plus grande qu'avec le premier, sans doute à cause de quelque différence inaperçue dans les circonstances de l'oxydation.

6. La transformation de l'allylène en acide propionique montre que la réaction observée d'abord sur l'acétylène est une réaction générale, applicable à la préparation des acides monobasiques, au moyen des carbures correspondants :

$$C^{2n}H^{2m-2} + O^2 + H^2O^2 = C^{2n}H^{2m}O^4.$$

L'allylène et ses analogues ne sont pas les seuls carbures qui puissent engendrer les acides monobasiques; cette formation a lieu aussi avec les carbures plus hydrogénés.

7. En effet, le propylène, C^6H^6, traité de la même façon, a produit une quantité notable d'acide propionique (outre l'acétone et l'acide acétique). Mais cet acide propionique ne semble pas un produit direct d'oxydation; car sa formation a surtout lieu lorsqu'on ralentit la réaction. Il ne dérive pas non plus de l'acétone formé simultanément; car l'acétone (préparé avec les acétates), étant attaqué par l'acide chromique, m'a fourni un seul acide volatil, l'acide acétique, conformément aux faits déjà connus. Il est probable que l'acide propionique obtenu au moyen du propylène dérive d'un peu d'aldéhyde propionique, formé d'abord aux dépens dudit propylène et en même temps que l'acétone avec lequel il est isomérique :

$$C^6H^6 + O^2 = C^6H^6O^2,$$
$$C^6H^6O^2 + O^2 = C^6H^6O^4.$$

Le propylène paraît donc fournir deux oxydes isomères simultanément : l'acétone et l'aldéhyde propylique; précisément comme le toluène fournit deux dérivés chlorés isomériques : rapprochement qui puise quelque force dans *la constitution* complexe des deux carbures, le propylène

étant du méthyléthylène, de même que le toluène est de la méthylbenzine.

8. J'ai également étudié l'oxydation de l'alcool isopropylique par l'acide chromique, employé à divers degrés de concentration. Mais je n'ai pas obtenu autre chose que l'acétone, qui se forme seul avec un acide très-étendu; et les acides acétique, formique, carbonique, qui apparaissent sous l'influence d'un acide plus concentré.

Ces faits prouvent que la constitution du propylène et celle de l'allylène, quelles qu'elles soient, ne sauraient être déduites uniquement de celle de l'acétone ou de l'alcool isopropylique; car lesdits alcool et acétone ne fournissent pas trace d'acide propionique, tandis que le propylène et l'allylène en fournissent une proportion considérable.

9. L'oxydation de la pinacone m'a paru réclamer une étude spéciale. Ce corps se développe, on le sait, dans la réaction de l'amalgame de sodium sur l'acétone, comme produit de réduction intermédiaire :

$$C^{12}H^{14}O^4 + x\,Aq., \quad \text{dérivé de} \quad 2C^6H^6O^2 + H^2.$$

Plusieurs auteurs ont cru pouvoir le regarder comme une sorte de glycol ou alcool diatomique. S'il en était ainsi, il devrait fournir des acides spéciaux renfermant 12 équivalents de carbone, ou 10 au moins, par son oxydation.

En conséquence, j'ai traité la pinacone cristallisée par l'acide chromique concentré, ce qui n'a guère fourni que de l'acétone.

J'ai répété l'expérience avec une solution très-étendue d'acide chromique, à une température de 30 à 40 degrés. La réaction a exigé plusieurs jours pour devenir complète; elle a fourni uniquement de l'acétone, sans autre produit.

La pinacone se comporte donc comme un dérivé de deux molécules d'acétone, qui reprennent leur individualité sous des influences très-ménagées :

$$C^{12}H^{14}O^4 + O^2 = 2C^6H^6O^2 + H^2O^2.$$

10. L'acide chromique attaque le carbone lui-même, et il l'attaque à froid. En opérant sur du carbone pur [charbon purifié par le chlore sec ([1]) au rouge blanc], ce corps est oxydé rapidement. Outre l'acide carbonique, j'ai constaté dans cette réaction une petite quantité d'acide oxalique : formation remarquable, car l'acide oxalique est ici formé par synthèse totale :

$$2C^2 + 3O^2 + H^2O^2 = C^4H^2O^8.$$

11. Sans insister davantage sur ces derniers résultats, revenons à l'oxydation de l'allylène. Cette oxydation, nous l'avons vu, engendre l'acide propionique :

$$C^6H^4 + O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^4.$$

Je me suis demandé si elle n'avait pas lieu en deux temps, correspondants aux additions successives d'oxygène et d'eau :

$$C^6H^4 + O^2 = C^6H^4O^2,$$
$$C^6H^4O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^4.$$

La production d'un premier composé $C^6H^4O^2$ est d'ailleurs conforme aux analogies, puisque l'éthylène, C^4H^4, fournit d'abord de l'aldéhyde, $C^4H^4O^2$, le propylène, C^6H^6, de l'acétone, $C^6H^6O^2$ (et probablement aussi de l'aldéhyde propionique), etc.

J'ai, en effet, observé la formation de l'oxyde d'allylène prévu par ces analogies. Voici comment j'opère. L'acide chromique est dissous dans son poids d'eau et employé en proportion double de la quantité théorique. L'allylène est contenu dans des flacons, où l'on verse peu à peu la solution

---

([1]) C'est le seul procédé efficace pour éliminer l'hydrogène. L'emploi du nitrate de potasse, qui a été proposé, me semble peu correct : outre qu'il ne brûle pas l'hydrogène de préférence au carbone, le nitre, par sa réaction, introduit dans le charbon des cyanures, que les lavages n'enlèvent pas entièrement, et qui peuvent fournir ensuite de l'acide formique, etc.

chromique; on agite de temps en temps, en modérant par des affusions d'eau froide l'élévation de température qui se manifeste, sans cependant l'empêcher tout à fait.

Au bout de quelques heures de repos, on étend d'eau la liqueur et l'on distille. On recueille le premier dixième; on le redistille, en recueillant ce qui se passe au-dessous de 100 degrés; on rectifie une deuxième fois, en recueillant à part les premiers produits; on y ajoute du carbonate de potasse cristallisé, ce qui sépare la liqueur en deux couches. La couche supérieure est formée par l'oxyde d'allylène brut. Le poids de ce composé n'a pas dépassé un dixième du poids de l'allylène employé dans mes essais.

On décante cet oxyde, on le dessèche sur de la potasse solide, on le redistille, et l'on recueille ce qui se passe vers 62 à 63 degrés.

L'*oxyde d'allylène* est un liquide neutre, mobile, doué d'une odeur pénétrante, laquelle rappelle à la fois l'acétone et le camphre, ou plus exactement les produits de condensation que l'on observe vers la fin des rectifications de l'acétone brut. Il bout entre 62 et 63 degrés.

D'après l'analyse, sa formule est $C^6H^4O^2$.

C'est un composé très-stable. On peut le chauffer à 150 degrés avec une solution titrée de baryte, sans que le titre de celle-ci soit altéré. La potasse sirupeuse ne l'attaque pas en vase clos à 220 degrés, ni même à 300 degrés (au bout d'une heure). Cependant il réduit l'acétate d'argent additionné d'une trace d'ammoniaque; mais cette propriété appartient à une multitude de corps neutres, tels que les aldéhydes proprements dits, et même l'acétone.

Je n'ai pu, faute de matière, poursuivre cette étude; elle suffit cependant pour montrer que l'oxyde d'allylène, isomérique avec l'acroléine, en est complétement distinct.

12. L'oxyde d'allylène prend aussi naissance dans la réaction de l'*hydrate d'allylène*, ou *alcool isoallylique*, sur l'acide chromique.

J'ai préparé récemment cet alcool au moyen de l'allylène et de l'acide sulfurique monohydraté, par les mêmes procédés qui m'ont conduit à découvrir l'alcool isopropylique au moyen du propylène, il y a seize ans [1].

L'*hydrate d'allylène* est un liquide moins volatil que l'acétone, comparable à l'hydrate de propylène, doué d'une odeur semblable, mais plus poivrée, très-soluble dans l'eau, précipitable par le carbonate de potasse, etc.

13. L'oxyde d'allylène mérite une attention toute particulière. En effet, ce corps est le type d'une nouvelle classe de composés, analogues aux aldéhydes proprement dits et aux acétones. Sa formule donne lieu à des rapprochements intéressants. Cette formule répond à celle d'un homologue de l'oxyde de carbone :

C^2O^2 oxyde de carbone,

$C^4H^2O^2$ oxyde d'acétylène (inconnu),

$C^6H^4O^2$ oxyde d'allylène.

Relation conforme à la production simultanée de l'oxyde d'allylène et de l'acide propionique aux dépens de l'allylène. En effet l'acide propionique diffère de l'oxyde d'allylène par les éléments de l'eau, de même que l'acide formique diffère de l'oxyde de carbone :

$$C^2O^2 + H^2O^2 = C^2H^2O^4,$$
$$C^6H^4O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^4.$$

Toutefois, si cette fixation d'eau semble se produire dans les conditions mêmes où l'oxyde d'allylène prend naissance aux dépens de l'allylène, cependant elle n'a pas réussi dans mes essais sur l'oxyde d'allylène une fois isolé, comme il résulte des faits signalés plus haut.

Je n'ai pas réussi davantage à la confirmer par voie ana-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 399; 1855.

lytique, en déshydratant les acides $C^{2n}H^{2n}O^4$, dans l'espoir d'obtenir les composés $C^{2n}H^{2n-2}O^2$. A cette fin, j'ai traité les acides acétique et butyrique par l'acide phosphorique anhydre, mais sans résultat. Je dirai seulement que la réaction opérée sur l'acide butyrique fournit, par distillation, une petite quantité d'oxyde de carbone, du butyrone, $C^{14}H^{14}O^2$, volatil vers 144 degrés, quelques corps acétoniques moins volatils, et finalement un liquide épais, analogue aux carbures lourds et peu volatils du goudron de houille.

14. Quoi qu'il en soit, il me semble utile d'insister sur les relations suivantes entre l'allylène et les composés renfermant 6 équivalents de carbone qu'il peut engendrer par son oxydation :

Allylène.............	C^6H^4,
Oxyde d'allylène......	$C^6H^4O^2$,
Acide propionique.....	$C^6H^6O^4$,
Acide malonique.......	$C^6H^4O^6$.

Des relations de même ordre existent entre le camphène, le camphre et les dérivés de ce dernier :

Camphène.......................	$C^{20}H^{16}$,
Oxyde de camphène ou camphre....	$C^{20}H^{16}O^2$,
Acide campholique...............	$C^{20}H^{16}O^4$,
Acide camphorique...............	$C^{20}H^{16}O^8$.

Une même méthode permet en effet de préparer l'oxyde de camphène et l'oxyde d'allylène, au moyen des carbures correspondants. Mais il y a cette différence que les acides propionique et malonique peuvent être obtenus seulement avec l'allylène, et non (jusqu'ici) avec l'oxyde d'allylène; tandis que les acides campholique et camphorique dérivent directement du camphre.

15. Résumons en peu de mots nos expériences sur l'oxy-

dation directe des carbures d'hydrogène éthyléniques et acétyléniques :

1° Une première oxydation fixe de l'oxygène sur le carbure libre par simple addition, avec formation d'*aldéhydes* et d'*acétones :*

$C^4H^4 + O^2 = C^4H^4O^2$ (aldéhyde),
$C^6H^6 + O^2 = C^6H^6O^2$ (acétone et aldéhyde propionique),
$C^6H^4 + O^2 = C^6H^4O^2$ (oxyde d'allylène).

2° Une réaction ultérieure, toujours opérée sur le carbure libre, engendre les *acides monobasiques :*

$C^4H^2 + O^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4$ (acide acétique);
$C^6H^4 + O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^4$ (acide propionique);
$C^6H^6 + O^2 + O^2 = C^6H^6O^4$ (acide propionique).

3° Enfin, j'ai établi précédemment ([1]) que les mêmes carbures libres, sous l'influence du permanganate de potasse alcalin, donnent naissance aux *acides bibasiques :*

$C^4H^2 + 2O^4 = C^4H^2O^8$ (acide oxalique);
$C^6H^4 + 2O^4 = C^6H^4O^8$ (acide malonique);
$C^4H^4 + O^2 + 2O^4 = C^4H^2O^8 + H^2O^2$ (acide malonique);
$C^6H^6 + O^2 + 2O^4 = C^6H^5O^8 + H^2O^2$ (acide malonique).

On voit que l'oxydation directe et régulière des carbures d'hydrogène engendre successivement les aldéhydes, les acides monobasiques et les acides bibasiques.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 343 et 353; 1868.

MÉMOIRE SUR LA FORCE DE LA POUDRE ET DES MATIÈRES EXPLOSIVES;

PAR M. BERTHELOT.

PREMIÈRE PARTIE.

FORCE DES MATIÈRES EXPLOSIVES [1].

1. Pour définir la force d'une matière explosive, quatre données sont nécessaires, savoir :

1° La composition chimique de la matière explosive;
2° La composition des produits de l'explosion;
3° La quantité de chaleur dégagée dans la réaction;
4° Le volume des gaz formés.

Entrons dans quelques détails, afin de préciser la signification de chacune de ces données.

2. La *composition chimique de la matière explosive* est connue à l'avance. Tantôt elle est constituée par le mélange de diverses substances, capables de produire l'explosion par leurs actions réciproques : telles sont les poudres à l'azotate de potasse (poudres de chasse, de guerre, de mine); tantôt l'explosion est produite par la transformation d'un principe unique et défini, tel que le chlorure d'azote, la poudre-coton, la nitroglycérine, le picrate de potasse, etc.

3. La *composition des produits de l'explosion* peut être prévue à l'avance, toutes les fois que la matière explosive contient assez d'oxygène pour transformer les éléments en composés stables et parvenus au plus haut degré d'oxyda-

---

[1] Cette étude, faite d'abord pendant le siége de Paris, en vue de nécessités urgentes, a été reprise depuis par moi et rectifiée, d'après les expériences que j'ai exécutées sur la formation des composés organiques dérivés de l'acide azotique (*Voir* ce Recueil, t. XXII, p. 111-129), et d'après diverses recherches théoriques sur la formation des oxydes de l'azote et des azotates (Même volume, p. 65 et suivantes); sur la force des mélanges gazeux détonants (Même volume, p. 131), etc.

tion. Cette limite répond aussi à l'effet maximum. Elle n'est pas toujours atteinte dans la pratique, à cause de la promptitude des réactions chimiques et mécaniques et du refroidissement.

Quand l'oxygène ne suffit pas pour une oxydation totale, les produits formés varient avec les conditions de l'explosion : température, pression, détente, effets mécaniques, etc. Dans ce cas, la composition desdits produits ne peut être prévue à l'avance; mais elle doit être déterminée par des analyses spéciales et pour chaque condition de la réaction. C'est une question assez obscure encore pour la plupart des matières explosives. J'y reviendrai plus loin (p. 241) à l'occasion de la nitroglycérine et de la dynamite. Dès à présent je renverrai à ce que j'ai dit des cinq modes de décomposition, les uns endothermiques, les autres exothermiques, de l'azotate d'ammoniaque (ce Recueil, t. XXII, p. 80), et surtout à mes expériences relatives à l'influence de la température initiale et de la vitesse de l'échauffement sur le mode de décomposition des corps (ce Recueil, t. XVIII, p. 154).

Jusqu'à nouvelle étude, j'ai dû forcément négliger ces variations dans la nature des produits, quelle qu'en soit l'importance, et je me suis borné à représenter la décomposition des corps explosifs par une équation principale, en m'attachant aux résultats qui m'ont paru les plus simples et les plus conformes aux expériences antérieures.

4. La *quantité de chaleur dégagée* peut être étudiée par expérience. Elle peut aussi être calculée, en faisant abstraction des effets mécaniques, toutes les fois que la réaction est exactement connue. Les calculs présentés dans le Mémoire actuel diffèrent, à divers égards, de ceux que j'avais énoncés il y a quelques mois dans une première publication; entre autres causes, parce que je les ai rectifiés à l'aide de nouvelles expériences calorimétriques (*voir* ce Recueil, t. XXII, p. 65 et surtout p. 111).

Le *travail maximum* qu'une matière explosive puisse effectuer est proportionnel à ladite quantité de chaleur : c'est encore là une limite qui n'est jamais atteinte dans la pratique, mais qu'il est indispensable de connaître comme terme de comparaison.

5. Le *volume des gaz* formés et leur température déterminent la *pression* développée, lorsque la matière explosive se décompose dans une capacité constante. Ce volume (réduit à zéro et $0^{m},760$) peut être, soit observé par expérience, soit calculé pour toute réaction exactement connue.

Si l'on savait avec précision la température de ces gaz au moment de l'explosion, et la loi qui rattache les pressions aux températures, on déduirait de là, par le calcul, la pression développée lorsqu'une matière explosive déflagre dans une capacité constante; et, par suite, les pressions successives développées dans une capacité variable, telle que celle d'un canon ou d'un fusil. Le calcul serait facile, si les gaz obéissaient toujours aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, et si leur chaleur spécifique était constante. En effet, la température s'obtiendrait en divisant la quantité de chaleur dégagée par la chaleur spécifique moyenne des produits, et la pression s'en déduirait aussitôt.

Malheureusement ces diverses hypothèses sont trop éloignées de la réalité pour fournir des résultats, même approximatifs. En effet, les lois de Mariotte et de Gay-Lussac perdent toute signification physique dans l'étude des gaz comprimés à plusieurs milliers d'atmosphères, tels que ceux qui résultent de l'explosion de la poudre et des autres matières détonantes, dans les armes ou dans les trous de mine. En outre, les chaleurs spécifiques de tels gaz sont complétement inconnues et varient beaucoup avec la température et la pression. Ces variations doivent être analogues à celles des liquides, dont l'état des gaz ainsi com-

primés n'est pas fort éloigné. Or la chaleur spécifique de certains liquides, tels que l'alcool, peut varier du simple au double, entre des limites de température aussi peu écartées que zéro et 150 degrés, d'après les expériences de M. Regnault (1) et celles de M. Hirn (2).

Ces réserves sont justifiées par les expériences de Rumfordt (3) et par celles de nos artilleurs contemporains, lesquels ont mesuré des pressions jusqu'à décuples de celles qui pourraient être calculées par les lois ordinaires des gaz, telles qu'elles sont connues au voisinage de la pression atmosphérique et de la température ordinaire.

Aussi ai-je renoncé à calculer *à priori* les pressions, à cause de ces grandes incertitudes sur la valeur des chaleurs spécifiques et sur la relation véritable entre la pression, le volume et la température des fluides mis en jeu durant l'explosion.

Cependant les applications exigent souvent que l'on se forme une idée des efforts relatifs développés dans les mêmes conditions par les diverses matières explosives. A cette fin, j'ai cru pouvoir adopter *le produit du volume des gaz* (réduit à zéro et à $0^m,760$) *par la quantité de chaleur dégagée*, comme terme de comparaison entre les pressions développées par un même poids de matière explosive, déflagrant dans une même capacité. Ce produit ne mesure certes pas les pressions véritables; mais il joue le principal rôle dans leur détermination, et il est obtenu à l'aide de deux éléments caractéristiques et mesurables par expérience. Jusqu'à ce que les pressions aient été observées directement, ledit produit me paraît fournir une donnée plus sûre que toute autre par les comparaisons.

6. *Dissociation.* — Pour prendre une notion plus com-

---

(1) *Relation des expériences*, etc., t. II. p. 272; 1862.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e Série, t. X, p. 86; 1867.

(3) *Philosophical Transactions*, 1797. — PIOBERT, *Traité d'Artillerie*, partie théorique, 2e tirage de la 2e édition, p. 321; 1869.

plète des effets exercés par les matières explosives, il est nécessaire d'examiner les phénomènes de dissociation. En effet, les quantités de chaleur et les volumes gazeux sur lesquels nous raisonnons sont mesurés à zéro et sous la pression de 1 atmosphère. Or, les composés observés dans ces conditions n'existent probablement pas tous, ou en totalité, à la haute température développée pendant la réaction; ils sont remplacés, sans doute, en tout ou en partie, par des combinaisons plus simples. Par suite, la quantité de chaleur correspondante aux réactions réelles est inférieure à la quantité mesurée, ou calculée d'après les produits que l'on observe après refroidissement, ce qui tend à abaisser la température maximum, ainsi que la pression correspondante.

Toutefois, il ne faudrait pas exagérer ces effets outre mesure : ils doivent être moindres qu'on ne le croirait à première vue, la température étant abaissée plutôt que la pression. Arrêtons-nous un moment sur cette discussion, en raison de sa grande importance.

La température réelle, disons-nous, est moindre que la température calculée, parce que la chaleur spécifique des gaz très-comprimés n'est pas constante; celle-ci doit croître avec la température, d'après les faits observés par M. Regnault sur l'acide carbonique gazeux et sur les liquides; elle doit croître aussi, à mesure que le gaz se rapproche de l'état liquide, la chaleur spécifique d'un liquide étant, sans aucune exception connue, supérieure à celle du même corps pris sous forme gazeuse. Une même quantité de chaleur, appliquée aux gaz comprimés, produira donc une moindre élévation de température, que si leur chaleur spécifique était constante et égale à celle des mêmes gaz sous la pression normale; hypothèses que l'on fait en général dans les calculs. De là, un moindre accroissement dans la dissociation.

Ce n'est pas tout : la pression réelle n'est pas aussi dimi-

nuée qu'on pourrait le croire, d'après un calcul fondé sur l'abaissement de la température théorique. En effet, les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, ainsi qu'il a été dit, perdent de plus en plus leur signification physique pour des pressions aussi énormes que les pressions observées dans la combustion de la poudre. Étant donnés des gaz aussi comprimés, leur pression varie avec la température suivant une gradation bien plus rapide que celle qui résulterait de ces lois, car elle se rapproche de la gradation observée par les physiciens dans l'étude des vapeurs. Pour une température donnée, la pression est donc en général supérieure à celle qui serait calculée par les lois ordinaires des gaz.

Or les phénomènes de dissociation dépendent de la pression aussi bien que de la température. L'état de combinaison des éléments, toutes choses égales d'ailleurs, est d'autant plus avancé que la pression est plus grande : relation facile à concevoir *à priori* et que confirment mes expériences relatives à la décomposition de l'acétylène en carbone et hydrogène sous diverses pressions par l'étincelle électrique [1]. Mais les pressions croissent en même temps que les températures, et même beaucoup plus rapidement, comme on vient de le dire : l'influence décomposante de la température pourra donc être compensée, en tout ou en partie, par l'influence inverse de la pression.

7. Les phénomènes de dissociation n'exercent pas seulement leur influence sur l'effort maximum que la poudre puisse développer; mais ils interviennent encore pendant la première période de détente. A mesure que les gaz de la poudre se détendent, en agissant sur le projectile, ils se refroidissent : par suite, les éléments entrent en combinaison d'une manière plus complète et avec formation de composés plus compliqués. De là résulte un nouveau dégage-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 196.

ment de chaleur, qui s'accroît incessamment pendant toute une période de la détente.

Les pressions véritables seront donc toujours supérieures, si ce n'est au début, aux pressions qui pourraient être calculées d'après la quantité de chaleur dégagée réellement au moment de la température maximum; tandis qu'elles seront d'abord inférieures aux pressions calculées d'après la quantité observée dans le calorimètre, à la température ordinaire; mais ce dernier écart va en diminuant et finit par s'annuler, à mesure que le volume augmente, parce que la chaleur dégagée s'accroît, les réactions devenant plus complètes. La courbe des pressions véritables, exprimées en fonction des volumes, est d'abord plus tendue que la courbe des pressions théoriques, avec laquelle elle finit par se confondre tout à fait, lorsque l'état de combinaison des éléments est devenu le même qu'à la température ordinaire.

8. Au contraire, la quantité de chaleur et, par conséquent, le travail maximum que la poudre puisse développer, en brûlant dans une capacité constante, peuvent être calculés indépendamment des phénomènes de dissociation, pourvu que l'état final de température et de combinaison des éléments soit exactement connu. Cette remarque est fondamentale.

Il s'agit maintenant d'appliquer les résultats généraux qui précèdent aux diverses matières explosives. J'exposerai, dans la deuxième Partie de ce travail, l'étude des poudres proprement dites, savoir : poudres à base d'azotate de potasse (poudres de guerre, de chasse, de mine, etc.); poudres à base d'azotate de soude, poudres à base de chlorate de potasse.

La troisième Partie sera consacrée aux composés explosifs définis, tels que le chlorure d'azote, la nitroglycérine, la poudre-coton et le picrate de potasse.

DEUXIÈME PARTIE.

POUDRES A BASE D'AZOTATE ET DE CHLORATE.

§ I. — *Poudres à base d'azotate de potasse.*

1. *Poudre de chasse.* — On sait que la composition des poudres à base d'azotate de potasse varie entre des limites fort étendues. On distingue principalement la poudre de chasse, la poudre de guerre et la poudre de mine.

La poudre de chasse offre à peu près la même composition que la poudre étudiée par MM. Bunsen et Schischkoff ([1]). Ces savants ont trouvé que 1 gramme de poudre dégage $619^{cal},5$ en brûlant; le volume des gaz dégagés était de 193 centimètres cubes (à zéro et $0^{m},760$) dans les conditions de leurs expériences, qu'ils ont achevé de définir par l'analyse complète des produits brûlés.

Toutefois, dans leur analyse, que j'ai donnée à la page 66 du tome XXII du présent Recueil, les auteurs ont reconnu qu'une portion du nitre, du soufre et du charbon avait échappé à la combustion. Pour obtenir une équation régulière, il est nécessaire de supposer une réaction complète. En déduisant la portion non décomposée ([2]) et en négligeant les produits accessoires, on arrive à l'équation suivante :

$$8AzO^6K + 6S + 13C = 5SO^4K + 2CO^3K + KS + 8Az + 11CO^2,$$

laquelle représente assez exactement les analyses.

([1]) Cette poudre renfermait (*Annales de Poggendorff*, t. CII, p. 321; 1857) :

Nitre	78,9
Soufre	9,8
Charbon	11,0

([2]) On trouve ainsi, par expérience :

Nitre	81,9
Soufre	10,8
Carbone pur	7,9

(*Voir p. 66 du t.* XXII du présent Recueil.)

D'après cette équation on peut calculer la chaleur dégagée dans la réaction. En effet, l'on a

1° État initial, calculé depuis les éléments :

$8(Az + O^6 + K) = 8AzO^6K$ [1] dégage 8×129000.	1032000^cal^

2° État final, calculé depuis les éléments :

$5(S + O^4 + K) = 5SO^4K$ [2] dégage 5×166300..	831500
$2(C + O^3 + K) = 2CO^3K$ [3] dégage 2×134600..	269200
$K + S = KS$ [4]............................	45300
$11(C + O^2) = 11CO^2$ dégage 11×47000........	517000
Somme......	1663000
Retranchant......	1032000
On a la chaleur dégagée dans la réaction, pour 983 grammes de poudre.......................	631000^cal^

On déduit de là que 1 kilogramme de poudre de chasse, complétement brûlée, dégage 642000 calories et donne naissance à 216 litres de gaz permanents.

Le produit de ces deux nombres, lequel peut servir de terme de comparaison dans l'étude des pressions (*voir* p. 210), est égal a 139000.

2. Cependant on a négligé dans ces formules la vaporisation des composés salins. Or les observations de Rumfordt [5] indiquent que les composés produits par l'explosion de la poudre doivent tous affecter la forme gazeuse, dans les premiers moments, soit qu'ils subsistent en totalité après refroidissement, soit que l'état de combinaison des éléments change avec la température et la pression. Si tous les composés observés à froid pouvaient être réellement amenés à l'état gazeux, sous la pression de $0^m,760$ et à

(1) Ce Recueil, t. XXII, p. 76.
(2) Ce Recueil, t. XXII, p. 67.
(3) Ce Recueil, t. XXII, p. 69.
(4) Ce Recueil, t. XXII, p. 70.
(5) Piobert, *loco citato*, p. 329.

une température convenable t, leur volume total serait 306 litres $(1 + \alpha t)$.

3. *Poudre de guerre.* — M. Linck [1] a analysé la poudre de guerre. En déduisant les matières échappées à la combustion [2] et les produits accessoires, les analyses de l'auteur peuvent être représentées par l'équation suivante :

$$8AzO^6K + 6\tfrac{1}{2}S + 15C$$
$$= 4SO^4K + 2\tfrac{3}{4}CO^3K + 1\tfrac{1}{4}KS^2 + 8Az + 11\tfrac{1}{2}CO^2 + \tfrac{3}{4}CO.$$

D'après cette équation on a :

1° État initial, depuis les éléments :

$8(Az + O^6 + K) = 8AzO^6K$........	1032000

2° État final, depuis les éléments :

$4(S + O^4 + K) = 4SO^4K$..........	665200
$2\tfrac{3}{4}(C + O^3 + K) = 2\tfrac{3}{4}CO^3K$........	370200
$1\tfrac{1}{4}(K = S^2) = 1\tfrac{1}{4}KS^2$ [3]...........	56600
$11\tfrac{1}{2}(C + O^2) = 11\tfrac{1}{2}CO^2$...........	540500
$\tfrac{3}{4}(C + O) = \tfrac{3}{4}CO$................	9100
Somme........	1641600
Retranchant.........	1032000
On a la chaleur dégagée..................	609600

pour 1002 grammes de poudre de guerre.

On déduit de là que 1 kilogramme de poudre de guerre, brûlée complétement, dégage 608 500 calories et donne nais-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIX, p. 53. La poudre analysée contenait :

Nitre......	74,7
Soufre...............	12,45
Charbon.............	12,25

(2) On trouve ainsi, par expérience :

Nitre................	78,7
Soufre...............	12,85
Carbone.............	8,55

(3) On néglige l'union de S avec KS.

sance à 225 litres de gaz permanents. Le produit de ces deux nombres est égal à 137000.

La vaporisation totale de tous les composés, à t^o, produirait $314^{lit}(1+\alpha t)$, sous la pression normale.

Ces nombres diffèrent peu de ceux relatifs à la poudre de chasse, c'est-à-dire que les deux poudres, brûlées dans une même capacité constante, développeraient à peu près les mêmes pressions et pourraient donner lieu au même travail. La différence de leurs effets, dans les armes où les gaz se détendent en changeant de volume, semble due principalement au mode de propagation de la combustion, moins rapide dans la poudre de chasse, à cause de sa constitution physique (¹).

4. *Poudre avec excès de nitre.* — Pour compléter la combustion de la poudre (en admettant les rapports ordinaires de la poudre de guerre, c'est-à-dire l'égalité de poids du soufre et du carbone : $3S + 8C$), il faudrait employer 25 équivalents d'oxygène, soit 5 équivalents d'azotate de potasse :

$$5AzO^6K + 3S + 8C = 3SO^4K + 2CO^3K + 6CO^2.$$

On a donc, pour l'état initial, depuis les éléments :

$5(Az + O^6 + K) = 5AzO^6K$.. $5 \times 129000 =$ 645000

État final, depuis les éléments :

$3(S + O^4 + K) = 3SO^4K$	498900
$2(C + O^3 + K) = 2CO^3K$	269200
$6(C + O^2) = 6CO^2$	282000
Somme........	1050100

Donc la chaleur dégagée dans la réaction sera pour 601 grammes........................... 405100

(¹) PIOBERT, *loco citato*, p. 136 et 154.

1 kilogramme de cette poudre (1) dégagera 675000 calories et donnera naissance à 111 litres de gaz permanents. La vaporisation totale à t^{o} produirait $203^{\text{lit}}(1 + \alpha t)$.

La chaleur produite surpasse un peu celle des poudres de chasse et de guerre; mais le volume des gaz permanents développés par ces dernières est double de celui qui répond à une combustion complète. Aussi le produit caractéristique des pressions, dans le dernier cas, c'est-à-dire 74900, n'est-il guères que la moitié du nombre correspondant pour les poudres de chasse et de guerre.

La combustion complète, opérée par un excès de nitre, n'est donc pas avantageuse, au point de vue des effets développés par la pression de la poudre. La pratique avait déjà constaté cette infériorité de la poudre avec excès d'azotate

Cependant il est digne de remarque que les composés auxquels la combustion complète d'une poudre avec excès de nitre donne naissance, c'est-à-dire le sulfate et le carbonate de pôtasse, sont signalés également par les auteurs comme produits principaux des analyses, dans la déflagration des poudres de chasse et de guerre, aussi bien que dans celle des poudres en apparence les plus différentes, telles que la poudre de mine, très-riche en soufre, et la poudre avec excès de charbon. Bien que les produits varient un peu suivant les conditions de la déflagration, on a, je le répète, signalé presque toujours le sulfate et le carbonate de potasse : observation d'autant plus importante que ces deux sels ne figurent pas dans les équations théoriques que l'on admettait autrefois.

Soit, par exemple, l'équation donnée dans les anciens

---

(1) Elle renferme :

Nitre................	84,0
Soufre................	8,0
Carbone..............	8,0

traités pour la poudre de guerre et qui figure encore dans les livres élémentaires ([1]) :

$$AzO^6K + S + 3C = 3CO^2 + KS + Az.$$

L'état initial, depuis les éléments, dégage......		129000
L'état final : formation de $3CO^2$......	141000	
KS.......	45300	
	186300	
	129000	
135 grammes de poudre dégageraient..	57300^{cal}	

Soit pour 1 kilogramme 424000, avec formation de 330 litres de gaz permanents à zéro et 0,^{m}760.

La quantité de chaleur dégagée d'après cette équation théorique est beaucoup plus faible que la chaleur dégagée dans la réaction véritable. En d'autres termes, *les produits qui doivent dégager le plus de chaleur en se formant sont en effet ceux qui se forment de préférence*, conformément à une relation très-générale en chimie.

6. *Poudre de mine.* — Mêmes remarques pour la poudre de mine. L'ancienne équation théorique ([2])

$$AzO^6K + 2S + 4C = 2CO^2 + 2CO + KS^2 + Az$$

répond à 217000 calories pour 1 kilogramme. Car l'on a

État initial, depuis les éléments :		129000
État final : formation de $2CO^2$....	94000	
2CO.....	25000	
KS^2.....	45000	
	164000	
	129000	
157 grammes de poudre dégageraient.......		35000^{cal}

([1]) Composition correspondante :

Nitre..................	74,8
Soufre.................	11,85
Carbone...............	13,35

([2])

Nitre..................	65,0
Soufre.................	20,0
Carbone...............	15,0

Mais la formation dominante du sulfate de potasse

$$SO^4K + CO^2 + Az,$$

par le même poids de nitre, dégagerait

$$166300 + 47000 - 129000 = 84300,$$

soit 537 000 pour 1 kilogramme de la même poudre.

Une partie du soufre et du carbone demeurent inaltérés, ou susceptibles de réagir encore sur les produits obtenus d'abord.

La formation dominante du carbonate de potasse,

$$CO^3K + 1\tfrac{1}{2}CO^2 + Az$$

dégagerait

$$134600 + 70500 - 129000 = 76100,$$

soit 485 000 pour 1 kilogramme de ladite poudre, valeur peu différente de la précédente, quoique plus faible.

Enfin s'il se formait à la fois du carbonate et du sulfate, on obtiendrait des nombres intermédiaires. Les actions secondaires dues à l'excès du soufre et du carbone ne changent pas beaucoup ces valeurs.

Ainsi la transformation du nitre en sulfate ou en carbonate de potasse fournit plus de chaleur qu'aucune autre réaction opérée par le même poids de nitre : la production du sulfate en particulier donne lieu à l'effet maximum à ce point de vue. Mais celle du carbonate n'est inférieure que d'un dixième et elle développe par contre un volume gazeux supérieur d'un quart.

Or ce sont précisément le sulfate et le carbonate de potasse que l'analyse démontre comme produits principaux dans la combustion de la poudre de mine, résultat conforme à la loi thermochimique que j'ai énoncée tout à l'heure. En admettant que le nitre fournisse dans cette combustion exactement les mêmes produits que dans les combustions des poudres de chasse et de guerre, on trouve, par

de simples proportions, la chaleur dégagée : pour 1 kilogramme de poudre de mine, elle serait égale à 510 000 calories environ, valeur assez probable, car elle représente à peu près la moyenne des chiffres précédents. Dans la même hypothèse le volume des gaz serait 173 litres (à zéro et $0^m,760$).

7. La poudre avec excès de charbon donne lieu à des remarques analogues et plus frappantes encore. L'ancienne équation théorique qui figure dans les livres élémentaires [1],

$$AzO^6K + 6C + S = 6CO + KS + Az,$$

doit être absolument rejetée. En effet, l'on a

État final :	Formation de 6CO depuis les éléments....	75000
	» KS....................	45300
		120300
État initial.	» AzO^6K....................	129000
Donc 153 grammes en se transformant *absorberaient* [2]		—8700

Soit pour 1 kilogramme — 57 000 calories.

Ce résultat est absurde; car une réaction qui absorbe de la chaleur ne saurait jamais devenir explosive; tandis que la poudre avec excès de charbon déflagre avec vivacité. C'est qu'elle donne lieu en réalité, et de même que les autres poudres, à du sulfate et à du carbonate de potasse, avec un dégagement de chaleur qui n'est probablement pas fort éloigné de celui de la poudre de mine. Mais une portion considérable du charbon doit demeurer intacte.

L'expérience est conforme à cette manière de voir.

Dans ce cas, comme dans les précédents, la transfor-

---

[1] Composition correspondante :

Nitre..................	65,5
Soufre.................	10,0
Carbone...............	24,5

[2] Dans la première publication de mon travail, j'avais attribué, par suite d'une faute de calcul, une valeur positive à cette réaction.

2. Soit d'abord une composition équivalente à celle que nous avons admise pour la poudre de chasse et pour les produits de sa combustion, constatés par expérience (en admettant la même décomposition) :

$$8(AzO^6NaO) + 6S + 13C = 5(SO^4Na) + 2(CO^3Na) + NaS + 8Az + 11CO^2.$$

Calculons la chaleur dégagée.

État final, depuis les éléments :

Formation de $8AzO^6Na$	8×121700	973600

État final :

Formation de $5SO^4Na$	5×159100	795500
$2CO^3Na$	2×131700	263400
NaS environ		43000
$11CO^2$	11×47000	517000
		1618900
		973600
Chaleur dégagée, pour 822 grammes de poudre		645300

Ce calcul repose sur les données suivantes, qu'il est essentiel de présenter ici pour le justifier.

(1) Formation du sulfate de soude :

$S + O^3 + SO^3$	(p. 67 du t. XXII)	49900
$SO^3 + HO + n Aq$	(p. 67 id.)	19000
$Na + O + HO + n Aq$	(p. 77 id.)	74600

$(SO^4H + n Aq) + (NaHO^2 + n Aq)$:

Hess	16500	
Andrews	16500	
Favre et Silb	15800	
Thomsen	15500	
Moyenne	16000	16000

Séparation de SO^4Na sec.

Graham		— 400
$S + O^4 + Na = SO^4Na$		159100

(2) Formation du carbonate de soude :

$C + O^2 = CO^2$ (p. 68 du t. XXII)		47000
$Na + O + HO + n\,Aq$		74600
Acide gazeux + base dissoute (Favre et Silb.).	12800	
Thomsen............................	13000	
Moyenne.......	12900	
Séparation de CO^3Na sec........................		—2800
$C + O^3 + Na = CO^3Na$........................		+131700

(3) Formation du sulfure de sodium :

$Na + S = NaS$.......... 43000

En effet, on a, pour le sel dissous (Favre et Silb.), 48000; la chaleur de dissolution n'étant pas connue, j'ai admis le même chiffre que pour KS, c'est-à-dire — 5000 pour la séparation du sel anhydre.

(4) Formation de l'acide carbonique :

$C + O^2 = CO^2$............. 47000 (p. 68, t. XXII).

(5) Formation de l'azotate de soude :

$Az + O^6 + NA = AzO^6Na$.... 121700 (p. 78, t. XXII).

Il résulte de ces chiffres que la poudre à base d'azotate de soude dégagera, à équivalents égaux, presque la même quantité de chaleur que la poudre à base de potasse : 645000 calories, au lieu de 631000.

Elle fournira le même volume de gaz, c'est-à-dire 212 litres de gaz permanents à zéro et $0^m,760$. Elle fournirait 301 litres $(1 + \alpha t)$, dans l'hypothèse d'une vaporisation totale.

1 kilogramme de poudre à base de soude développera 766000 calories et 284 litres de gaz à zéro et $0^m,760$. La vaporisation totale produirait 353 litres $(1 + \alpha t)$.

Ces nombres sont plus élevés d'un cinquième environ

que les nombres calculés pour un même poids de poudre à base de potasse.

En général les poudres à base de soude doivent développer des pressions plus fortes et une quantité de chaleur, c'est-à-dire de travail, plus grande que le même poids des poudres à base de potasse et à composition équivalente. En effet, l'expérience prouve que la substitution du sodium au potassium dans un sel défini, soit dissous, soit anhydre, donne lieu à un dégagement de chaleur presque constant, quelle que soit la nature du sel. Or, le métal alcalin existant sous la forme saline, aussi bien dans la poudre que dans les produits de la combustion, son influence est éliminée dans l'évaluation de la chaleur dégagée par la combustion; elle est éliminée, dis-je, lorsque l'on évalue la chaleur pour des poids équivalents des sels de soude et des sels de potasse.

A poids égaux, au contraire, on obtiendra beaucoup plus de chaleur avec les sels de soude, de même qu'on obtiendra un volume gazeux plus considérable, attendu que l'équivalent du sodium est plus faible que celui du potassium.

§ III. — *Poudre au chlorate de potasse.*

La poudre au chlorate de potasse a été fabriquée autrefois dans les proportions suivantes :

Chlorate	75,0
Soufre	12,5
Charbon	12,5

Cette poudre est éminemment brisante et facile à enflammer; sa préparation a donné lieu à de terribles accidents. Voyons si la théorie peut rendre compte de semblables propriétés.

La composition précédente répond aux rapports

$$3(ClO^6K) + 4S + 10C = 3KCl + 4SO^2 + 10CO.$$

Calculons la chaleur dégagée :

État initial, depuis les éléments.

Formation du chlorate de potasse :

$$Cl + O^5 + HO + nAq = ClO^6H + nAq.$$

Favre..............................	— 65200	
$K + O + HO + nAq = KHO^2 + nAq$. (t. XXII, p. 67).................	+ 78100	
Union de la base et de l'acide dissous (Favre)........................	+ 15200	
Séparation du sel sec (Favre)..........	+ 8700	
$Cl + O^6 + K = ClO^6K$ sec = 122gr, 5 dégage........................	+ 36800cal	
Soit pour $3ClO^6K$..........................		110400

État final, depuis les éléments :

(1) $K + Cl = KCl$ sec.

Favre et Silbermann................	101700	
Andrews........................	103800	
Moyenne....	102700	
Soit pour 3KCl..............................		308100

(2) $S + O^2 = SO^2$.

Dulong	41600	
Hess...........................	41100	
Favre et Silbermann...............	35700	
Andrews........................	36900	
Moyenne......	38800	
Soit pour $4SO^2$..............................		155200

(3) $C + O = CO$ (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 360).............	12500	
Soit pour 10CO..............................		125000
		588300
		110400
Chaleur dégagée par la réaction de 492 grammes de poudre..................................		477900

subsiste, même en tenant compte de l'union des acides du soufre et du carbone avec la potasse de l'azotate.

Cette quantité de chaleur plus grande donnera lieu à une température plus haute, attendu que la chaleur spécifique moyenne des produits est moindre avec le chlorate qu'avec l'azotate. En effet, la chaleur spécifique moyenne des produits, à volume constant, peut se calculer théoriquement en multipliant le nombre d'atomes par 24 et en divisant le produit par le poids correspondant. Or le poids du corps combustible, étant le même, exigera les mêmes poids respectifs d'azotate et de chlorate, d'après ce qui vient d'être dit; mais ce dernier correspondra à un moindre nombre d'atomes, puisque l'équivalent du chlore est plus grand que celui de l'azote.

2° Le volume des gaz permanents est plus grand, ou tout au plus égal, avec le chlorate de potasse qu'avec l'azotate, parce que le potassium du premier sel demeure sous forme de chlorure, tout l'oxygène se portant sur le soufre et le carbone pour produire des gaz; tandis que le potassium du nitrate retient une partie de l'oxygène, en même temps qu'il amène une portion du soufre et du carbone à l'état de composés salins et fixes: la formation des sels compense, et au delà, le volume de l'azote mis en liberté.

Dans le cas où l'on brûle seulement du carbone, ou un composé hydrocarboné, la compensation se fait exactement, parce que chaque volume d'azote dégagé de l'azotate remplace un volume égal d'acide carbonique fixé sur la potasse que fournit ledit azotate. La pression sera accrue, même dans ce cas, parce que la température est plus élevée.

3° Les composés formés avec le chlorate étant plus simples en général qu'avec le nitrate, la dissociation doit être moins marquée, et, par suite, le jeu des pressions sera à la fois plus étendu, parce que la pression initiale est plus forte et plus brusque, parce que l'état de combinaison des éléments varie entre des limites plus resserrées.

TROISIÈME PARTIE.

COMPOSÉS EXPLOSIFS DÉFINIS.

Jusqu'ici nous avons étudié les poudres, c'est-à-dire les substances dont les propriétés détonantes sont dues à l'action réciproque de leurs composants simplement mélangés : il s'agit d'appliquer les mêmes principes aux corps définis, dont l'explosion résulte d'une réaction interne entre les éléments préalablement associés sous forme de combinaison. Tels sont le chlorure d'azote, la nitroglycérine, la poudre-coton, le picrate de potasse, etc.

§ I. — *Chlorure d'azote.*

1. Le chlorure d'azote détone, comme on sait, en se résolvant en éléments :

$$AzCl^3 = Az + 3Cl.$$

2. La quantité de chaleur dégagée dans cette réaction a été déterminée par MM. H. Sainte-Claire Deville et Hautefeuille [1] : elle s'élève à $316^{cal},4$ par gramme de chlorure d'azote, d'après la moyenne de leurs expériences : 1 gramme développe d'ailleurs 370 litres de gaz à zéro et $0^m,760$.

3. Le nombre caractéristique des pressions sera égal à 117000; il ne diffère pas beaucoup de celui des poudres à base d'azotate de potasse.

4. Le travail maximum que le chlorure d'azote puisse effectuer est très-considérable; cependant il ne dépasse guère la moitié de celui de la poudre, lorsque ces deux substances font explosion dans une capacité égale, quelle qu'elle soit. Ce sont là des résultats qui semblent contre-

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 152.

dire, à première vue, ce que l'on sait des phénomènes terribles produits par le chlorure d'azote : le chlorure d'azote, en effet, est regardé comme le type des substances brisantes et qui ne peuvent être employées dans les armes, pour effectuer les travaux de projection que la poudre réalise par sa détente progressive.

5. Tâchons de nous rendre compte de ces différences. La principale, sans doute, doit être attribuée à la nature des produits de l'explosion et à l'absence complète de tout composé susceptible de dissociation. En effet, la pression et le travail résultent de la chaleur dégagée dans la décomposition du chlorure d'azote. Or celle-ci donne naissance à des corps élémentaires qui n'ont aucune tendance à se recombiner, quelles que soient la température et la pression. La pression initiale atteindra donc tout d'abord son maximum, et le chlorure d'azote fournira de suite tout le travail dont il est susceptible, soit en disloquant les matériaux sur lesquels il agit, soit en les écrasant, s'ils ne sont pas suffisamment compactes, soit enfin en leur communiquant sa force vive sous forme de mouvements de projection et de rotation.

Il y a plus : la pression décroîtra très-brusquement, tant par le fait de ces transformations que par celui du refroidissement et de la détente des gaz ; et elle décroîtra sans qu'aucune nouvelle quantité de chaleur, produite durant la période de décroissement, intervienne pour modérer la chute rapide des pressions. Pression initiale énorme et s'abaissant presque subitement, ce sont là des conditions éminemment favorables à la rupture des vases qui contiennent le chlorure d'azote.

Ces conditions contrastent avec celles qui président à la combustion de la poudre, puisque dans cette dernière l'état de combinaison des éléments ne se produit pas tout d'abord d'une manière complète et qu'il devient plus avancé à mesure que la température s'abaisse. La pression initiale

est donc moindre avec la poudre qu'avec le chlorure d'azote; mais, en revanche, elle décroît moins vite, à cause de l'intervention des nouvelles quantités de chaleur reproduites pendant la période de refroidissement. J'ai déjà insisté sur ces considérations (p. 212).

On voit que la théorie rend assez bien compte des différences observées entre les propriétés du chlorure d'azote et celles de la poudre ordinaire. Cependant il faut encore signaler quelques autres circonstances, telles que la propagation successive de la transformation dans la masse entière, et surtout la durée des réactions moléculaires.

6. Pour propager la transformation dans une masse qui détone et qui n'est pas soumise aux mêmes actions dans toutes ses parties, il faut que les mêmes conditions physiques de température, de pression, etc., qui ont provoqué sur un point le phénomène se reproduisent successivement, et couche par couche, dans toutes les portions de la masse. On connaît à cet égard les nombreux travaux des artilleurs [1] sur la vitesse de combustion de la poudre ordinaire et sur celle de la poudre-coton, vitesse variable avec la structure physique des poudres et leur composition chimique. Cette vitesse varie également dans les mélanges gazeux explosibles, comme le prouvent les observations relatives à la combustion des mélanges d'oxygène et d'hydrogène, ou d'oxyde de carbone, ou de gaz hydrocarbonés. Les liquides, tels que le chlorure d'azote et la nitroglycérine, doivent offrir des phénomènes analogues dans la propagation des réactions explosives.

7. Ce n'est pas tout. La masse entière étant placée dans les mêmes conditions de température, de pression ou de mouvement vibratoire, etc., il semble que la réaction doive se développer instantanément dans toutes les parties à la fois : les explosions subites du chlorure d'azote et de la

---

[1] Piobert, *Traité d'Artillerie*, partie théorique.

nitroglycérine pourraient paraître favorables à cette manière de voir. Cependant l'observation prouve que les réactions moléculaires réclament en général un certain temps pour s'accomplir, même lorsqu'elles dégagent de la chaleur. Telle est, par exemple, la décomposition de l'acide formique en eau et oxyde de carbone. Opérée dans un vase fermé et maintenu à la température fixe de 260 degrés, elle exige un grand nombre d'heures. Et cependant cette réaction dégage 27000 calories par équivalent d'acide formique, c'est-à-dire 590 calories par gramme, presque la même quantité que la déflagration de 1 gramme de poudre.

L'acétylène changé en benzine vers le rouge sombre par une réaction lente dégage, sous le même volume, autant de chaleur qu'un mélange tonnant, formé d'oxygène et d'hydrogène dans les proportions de l'eau ; c'est le double de la chaleur dégagée par la poudre au chlorate sous le même poids. Le cyanogène dégage deux fois autant de chaleur que la poudre au chlorate sous le même poids, ou bien encore le double de la chaleur dégagée par un mélange tonnant formé de gaz oxyhydrique sous le même volume, lorsque ledit cyanogène est décomposé en carbone et azote par l'étincelle électrique. Quoique le carbone commence aussitôt à se précipiter, cependant le cyanogène ne détone point sous l'influence de l'étincelle, ce qui est une preuve de la lenteur de la réaction.

Je pourrais multiplier ces faits (¹) : ils comprennent les corps explosifs proprement dits eux-mêmes, lorsqu'on les maintient à une température un peu inférieure à celle qui détermine l'explosion. L'oxalate d'argent, par exemple, se décompose lentement à 100 degrés, tandis qu'il détone à une température plus élevée.

Bref, toute réaction moléculaire, opérée au sein d'un corps homogène et soumis à des conditions qui semblent

---

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XVIII, p. 142.

identiques pour toutes ses parties, est affectée d'un coefficient caractéristique relatif à la durée. Ce coefficient dépend de la température et de la pression; il joue un rôle essentiel dans l'étude des propriétés inégalement brisantes des composés explosifs.

8. Poussons jusqu'au bout cette explication. La durée plus ou moins grande d'une réaction ne change point la quantité de chaleur dégagée par la transformation totale d'un poids donné de matière explosive. Mais si les gaz formés se détendent à mesure, par suite du changement de la capacité que la fuite du projectile agrandit, ou bien encore par suite du refroidissement dû au contact des parois, dans ces circonstances, dis-je, les pressions initiales seront d'autant moindres que la transformation d'un poids donné de matière explosive durera plus longtemps. Au contraire, lorsqu'une transformation très-rapide de toute la masse, au sein d'un vase fermé, jointe à l'absence des phénomènes de dissociation, permet aux pressions initiales d'atteindre l'immensité de leurs limites théoriques, ou d'en approcher, nulle résistance connue ne pourra contenir les gaz de l'explosion.

Il en sera ainsi, non-seulement pour un corps explosif placé dans une capacité fixe et résistante, mais pour un tel corps placé dans une mince enveloppe, ou sous une couche d'eau, ou même à l'air libre. En effet, quand la durée des réactions décroît outre mesure, les gaz dégagés développent des pressions qui augmentent avec une extrême rapidité; si rapidement que les corps environnants, solides, liquides ou même gazeux, n'ont pas le temps de se mettre en mouvement pour y obéir graduellement; ils opposent à la détente des gaz des résistances comparables à celle d'une paroi fixe. On sait qu'il suffit d'une pellicule d'eau à la surface du chlorure d'azote pour donner lieu à de tels effets. Plus la durée de la réaction approche d'être instantanée, plus la pression initiale, même dans un vase ouvert, de-

vient voisine de la pression théorique, celle-ci étant calculée pour le cas d'une décomposition opérée dans une capacité constante, entièrement remplie par la matière explosive. C'est ainsi que l'on peut rendre compte des effets extraordinaires de destruction produits par la nitroglycérine ou la poudre-coton comprimée, appliquées sans bourrage dans des trous librement ouverts, ou même à la surface des rochers et des morceaux de fer. Dans une réaction extrêmement rapide, la commotion due au développement subit de ces pressions presque théoriques peut se propager à travers l'air lui-même, projeté en masse, cemme l'ont montré les explosions de certaines poudrières et les expériences de M. Abel sur une série de blocs de poudre-coton comprimée. Le choc, propagé soit par une colonne d'air, soit par une masse liquide ou solide, varie avec la nature du corps explosif et son mode d'inflammation : il est d'autant plus violent, que la durée de la réaction chimique est plus courte et qu'elle développe plus de gaz, c'est-à-dire une pression initiale plus forte, et plus de chaleur, c'est-à-dire de travail, pour le même poids de matière explosive.

§ II. — *Nitroglycérine.*

1. La nitroglycérine est réputée la plus énergique des substances explosives. Elle disloque les montagnes, elle déchire et brise le fer, elle projette des masses gigantesques. Malgré de redoutables accidents, l'industrie des Américains, des Suédois, des Anglais et d'autres peuples encore, a su tirer parti de ces propriétés extraordinaires.

Examinons si elles sont d'accord avec nos théories.

2. La décomposition de la nitroglycérine peut être représentée par l'équation suivante :

$$C^6H^2(AzO^6H)^3 = 6CO^2 + 5HO + 3Az + O.$$

On voit que la nitroglycérine jouit de la propriété exceptionnelle de renfermer plus d'oxygène qu'il n'est nécessaire pour en brûler complétement les éléments ([1]).

3. 1 kilogramme de nitroglycérine, sous une pression de $0^{m},760$ et à une température capable de vaporiser l'eau, produit, en se décomposant, $710^{lit}(1+\alpha t)$ de gaz; 1 litre de nitroglycérine produira davantage, soit $1135^{lit}(1+\alpha t)$, à cause de sa densité (1,60). Sous le même poids, la nitroglycérine produit donc $3\frac{1}{2}$ fois autant de gaz que la poudre au nitrate, 2 fois autant que la poudre au chlorate. Sous le même volume, elle produit près de 6 fois autant de gaz que la poudre ordinaire au nitrate.

4. La chaleur dégagée dans la réaction l'emporte aussi beaucoup. Elle peut être évaluée ([2]) à 302 000 calories pour 1 équivalent de nitroglycérine (l'eau étant produite sous forme gazeuse), soit 2 028 000 calories pour 1 litre, 1330 000 pour 1 kilogramme. Cette dernière quantité est double de la chaleur dégagée par le même poids de poudre à base d'azotate et supérieure d'un tiers à la poudre à base de chlorate.

Ainsi, la nitroglycérine produit, sous le même poids, $3\frac{1}{2}$ fois autant de gaz et 2 fois autant de chaleur que la poudre de guerre.

Le produit caractéristique des pressions est égal à 944000, c'est-à-dire 7 fois aussi considérable; tandis que le travail maximum est seulement double de celui de la poudre ordinaire. La différence entre les effets des deux substances, prises sous le même poids pour des applications pratiques, est facile à prévoir.

Sous le même volume, cette différence est plus grande encore. En effet, 1 litre de nitroglycérine pèse $1^{k},60$, et

---

(1) Une partie de cet oxygène donne parfois naissance à du bioxyde d'azote.

(2) *Voir* t. XXII, p. 116 et 126, du présent Recueil.

1 litre de poudre ordinaire $0^k,900$ environ. Sous le même volume que la poudre, la nitroglycérine devra développer une pression dix à douze fois aussi grande, ce qui pourra être réalisé dans une capacité complétement remplie, comme il arrive dans un trou de mine, ou bien quand on opère sous l'eau. Dans ces conditions, le travail maximum développé par un litre de nitroglycérine pourrait s'élever à près de 900 millions de kilogrammètres, valeur triple de celle du travail maximum de la poudre sous le même volume.

5. Ces chiffres colossaux ne sont sans doute jamais atteints dans la pratique, surtout à cause des phénomènes de dissociation; mais il suffit qu'on en approche pour expliquer pourquoi les travaux, et surtout les pressions développées par la nitroglycérine, surpassent les effets produits par toutes les autres matières explosibles usitées dans l'industrie. Les rapports que ces chiffres signalent entre la nitroglycérine et la poudre, par exemple, s'accordent assez bien avec les résultats empiriques observés dans l'exploitation des mines ([1]).

La rupture en éclats et l'explosion du fer forgé ([2]), effets que la poudre ordinaire ne saurait produire, sont de nouvelles preuves de l'énormité des pressions initiales développées par la nitroglyérine.

6. Si la nitroglycérine est brisante, cependant elle fracture les roches sans les écraser en menus fragments. Cette propriété s'explique encore par les phénomènes de dissociation : les éléments de l'eau et de l'acide carbonique doivent être en partie séparés dans les premiers moments,

---

([1]) *Voir* les expériences citées dans l'opuscule *la Dynamite*, par Trauzl, extrait par P. Barbe, p. 91 et 92 (1870). L'effet utile de la nitroglycérine dans les carrières a été trouvé cinq à six fois aussi grand que celui de la poudre de mine, à poids égal. A volume égal « dans les trous de mine, on obtient avec la dynamite, environ huit fois l'effet produit par la poudre », c'est-à-dire onze fois le même effet avec la nitroglycérine pure. Il s'agit ici des effets de dislocation, qui dépendent surtout des pressions initiales.

([2]) Même ouvrage, p. 98 et 99.

ce qui diminue les pressions initiales; mais la formation de l'eau et de l'acide carbonique, se complétant pendant la détente, reproduit successivement de nouvelles quantités de chaleur qui régularisent la chute des pressions. La nitroglycérine agira donc pendant la détente à la façon de la poudre ordinaire. Cependant, la dissociation doit être moindre avec la nitroglycérine, parce que les composés formés sont plus simples et les pressions initiales plus fortes.

Bref, la nitroglycérine réunit les propriétés en apparence contradictoires des diverses matières explosives : elle est brisante, comme le chlorure d'azote; elle disloque et fracture les roches sans les écraser, comme la poudre ordinaire, quoique avec plus d'intensité; enfin, elle produit des effets excessifs de projection : toutes ces propriétés, reconnues par les observateurs, peuvent être prévues et expliquées par la théorie.

7. Je pourrais montrer encore que l'inflammation provoquée sur un point de la masse est moins dangereuse avec la nitroglycérine qu'avec la poudre au chlorate, et même avec la poudre au nitrate, parce que la combustion d'un même poids de matière élève moins la température des parties voisines, soit à cause du refroidissement produit par le contact des parties liquides ambiantes, soit et surtout à cause de la chaleur spécifique de la nitroglycérine, plus que double de celle des poudres au chlorate et au nitrate.

8. La théorie des effets produits par la nitroglycérine ne serait pas complète, si nous ne parlions des phénomènes du choc et des autres causes capables d'en provoquer la déflagration. Elle est des plus sensibles à cet égard : il suffit de la chute d'un poids tombant de $0^m,25$ de hauteur pour déterminer l'explosion de la nitroglycérine [1]. Mais les circonstances de cette explosion sont très-différentes, suivant

[1] Ch. Girard, Millot et Vogt (*Comptes rendus*, t. LXXI, p. 691).

que l'on opère par simple choc, par le contact d'un corps en ignition faible, ou vive, ou d'une fusée ordinaire, ou bien encore par le contact d'une amorce au fulminate de mercure. M. Abel a publié à cet égard, sur la nitroglycérine et sur la poudre-coton, des expériences très-curieuses et qui tendent à établir une grande diversité entre les conditions de déflagration de ces substances, suivant la manière de les faire détoner ([1]). Quelque étrange que cette diversité puisse sembler à première vue, je crois cependant que les théories thermodynamiques sont capables d'en rendre compte par une analyse convenable des phénomènes du choc.

Soit le cas le plus simple, celui d'une explosion déterminée par la chute d'un poids qui tombe d'une certaine hauteur. Tout d'abord on serait porté à attribuer les effets à la chaleur dégagée par la compression due au choc du poids brusquement arrêté. Mais le calcul montre que l'arrêt d'un poids de quelques kilogrammes, tombant de $0^m,25$ ou de $0^m,50$ de hauteur, ne pourrait élever que d'une fraction de degré la température de la masse explosive, si la chaleur résultante était répartie uniformément dans la masse entière : celle-ci ne saurait donc atteindre ainsi la température de 190 degrés, à laquelle il paraît nécessaire de porter subitement toute la masse pour en provoquer l'explosion.

C'est par un autre mécanisme que la force vive du poids, transformée en chaleur, devient l'origine des effets observés. Il suffit d'admettre que, les pressions qui résultent du choc exercé à la surface de la nitroglycérine étant trop subites pour se répartir uniformément dans toute la masse, la transformation de la force vive en chaleur a lieu surtout dans les premières couches atteintes par le choc; celles-ci pourront être portées ainsi subitement à 190 degrés, et elles se décomposeront aussitôt en produisant une grande

---

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 105-121; 1869.

quantité de gaz. La production des gaz est à son tour si brusque que le corps choquant n'a pas le temps de se déplacer, et que la détente soudaine des gaz de l'explosion produit un nouveau choc, plus violent sans doute que le premier, sur les couches situées au-dessous. La force vive de ce nouveau choc se change en chaleur dans les couches qu'il atteint d'abord. Elle en détermine l'explosion, et cette alternative entre un choc développant une force vive qui se change en chaleur, et une production de chaleur qui élève la température des couches échauffées jusqu'au degré d'une explosion nouvelle, capable de reproduire un choc; cette alternative, dis-je, propage la réaction de couche en couche dans la masse entière. La propagation de la déflagration a lieu ainsi avec une vitesse incomparablement plus grande que celle d'une simple inflammation provoquée par le contact d'un corps en ignition, et opérée dans des conditions où les gaz se détendent librement, au fur et à mesure de leur production.

Ce n'est pas tout : la réaction provoquée par un premier choc, dans une matière explosive donnée, se propage avec une vitesse qui dépend de l'intensité du premier choc, puisque la force vive de celui-ci transformée en chaleur détermine l'intensité de la première explosion, et par suite celle de la série entière des effets consécutifs. Il résulte de là que l'explosion d'une masse solide ou liquide peut se développer suivant une infinité de lois différentes, dont chacune est déterminée, toutes choses égales d'ailleurs, par l'impulsion originelle. Plus le choc initial sera violent, plus la décomposition qu'il provoque sera brusque, et plus les pressions exercées pendant le cours entier de cette décomposition seront considérables. Une seule et même substance explosive pourra donc donner lieu aux effets les plus divers, suivant le procédé d'inflammation.

Précisons davantage les phénomènes chimiques. Ici, le nombre des modes de décompositions possibles n'est pas il-

limité; mais ce nombre est généralement multiple, et il dépend de la température et de la vitesse de l'échauffement, comme il a été dit dans un autre Mémoire à l'occasion de l'azotate d'ammoniaque (ce Recueil, t. XXII, p. 80), et plus généralement à l'occasion des substances organiques décomposables par la chaleur (t. XVIII, p. 154).

Parmi ces décompositions, celles qui développent le plus de chaleur sont évidemment celles qui donneront lieu aux effets explosifs les plus violents; mais, par contre, ce ne sont pas, en général, celles qui se produisent à la plus basse température possible. Si donc le corps explosif ne reçoit dans un temps donné qu'une quantité de chaleur insuffisante pour en élever la température jusqu'au degré correspondant aux réactions les plus violentes, il éprouvera une décomposition capable de dégager moins de chaleur, voire même d'en absorber; et il pourra se détruire complétement par cette décomposition, sans développer les effets explosifs les plus énergiques.

Le contraire se produira, si le corps est brusquement échauffé jusqu'à la température correspondant aux réactions les plus énergiques.

Enfin la multiplicité des réactions possibles entraînera toute une série d'effets intermédiaires, et cela d'autant mieux que, suivant le mode d'échauffement, il pourra arriver que plusieurs décompositions se succèdent progressivement. Cette succession de décompositions entraîne même des effets plus compliqués, comme l'a fait observer M. Jungfleisch, lorsque la première décomposition, au lieu de produire une élimination totale de la partie décomposée (changée en matières gazeuses ou volatiles) donnera lieu à un partage de la substance primitive en deux parties, l'une gazeuse, qui s'élimine, l'autre solide ou liquide, qui reste exposée à l'action consécutive de l'échauffement. La composition de ce résidu n'étant plus la même, comme il arrive, par exemple, avec la nitroglycérine qui a dégagé

d'abord une portion de son oxygène sous forme de vapeurs nitreuses, les effets de sa destruction consécutive pourront être complétement changés.

Telles sont les causes, les unes chimiques, les autres mécaniques pour lesquelles la nitroglycérine et la poudre-coton comprimée produisent chacune des effets si différents, selon qu'on les enflamme à l'aide d'un corps en ignition faible, ou bien d'une flamme, ou d'une fusée ordinaire, ou bien encore à l'aide d'une fusée détonante chargée de fulminate de mercure.

La diversité des effets est moins marquée avec la poudre-coton non comprimée, parce que l'influence du choc initial s'exerce sur une moindre quantité de matière, et surtout parce que la propagation des réactions successives dans la masse y développe des pressions initiales plus faibles et une transformation moins directe de la force vive en chaleur transmise au corps explosif, à cause de l'air interposé.

La poudre-coton comprimée est moins compacte que la nitroglycérine, à cause de sa structure; c'est pourquoi les pressions dues aux chocs doivent être sensiblement atténuées par l'existence des interstices. Aussi la poudre-coton est-elle plus difficile à faire détoner que la nitroglycérine; la nitroglycérine détone par la chute d'un poids tombé d'une moindre hauteur, par l'emploi d'une amorce chargée de poudre-coton, d'un mélange de fulminate et de chlorate de potasse, etc., tandis que la poudre-coton ne fait pas explosion sous l'influence de la nitroglycérine, ni sous l'influence d'un mélange de fulminate et de chlorate : elle réclame le choc plus brusque du fulminate de mercure pur. Celui-ci, d'ailleurs, est moins efficace s'il est employé à nu, que s'il est placé dans une enveloppe; moins efficace dans une mince enveloppe de laiton, que dans une enveloppe épaisse de fer-blanc; il est moins efficace encore, si l'amorce n'est pas en contact

17.

avec le coton-poudre. La nitroglycérine elle-même détone moins bien sous l'influence d'une fusée au fulminate, si elle s'est enflammée avant l'explosion du fulminate, l'inflammation préalable ayant pour effet de produire un certain vide entre deux.

Tous ces phénomènes, signalés pour la plupart par M. Abel, s'expliquent par la valeur plus ou moins considérable des pressions initiales et par leur développement plus ou moins subit, c'est-à-dire par les conditions qui règlent la force vive transformée en chaleur dans un temps donné, au sein des premières couches de la matière explosive atteintes par le choc.

La quantité de force vive ainsi transformée dépend donc à la fois de la brusquerie du choc et de la grandeur du travail qu'il peut développer : ce sont là deux données qui varient d'une substance explosive à l'autre. Par exemple, les amorces les plus convenables ne sont pas toujours celles dont l'explosion est la plus instantanée. M. Abel a reconnu que le chlorure d'azote n'est pas très-efficace pour enflammer la poudre-coton; l'iodure d'azote, si sensible au moindre frottement, demeure tout à fait impuissant à l'égard de la poudre-coton. Or le chlorure d'azote est précisément l'un des corps explosifs décrits dans ce Mémoire qui développent le moins de chaleur, et par conséquent de travail, sous un poids déterminé; on conçoit donc qu'il faille en employer davantage à titre d'amorce. Quant à l'iodure d'azote, d'après les analogies tirées des composés iodosubstitués (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XX, p. 449), son explosion doit dégager bien moins de chaleur encore et de travail, sous le même poids, que le chlorure d'azote. Son impuissance est donc facile à comprendre.

9. Comparons enfin la nitroglycérine avec la poudre, au point de vue du meilleur emploi d'un poids donné d'azotate de potasse. D'après les équivalents, 403 parties de

nitre produisent, soit 404 parties de poudre ordinaire, soit 227 parties de nitroglycérine, c'est-à-dire un poids moitié moindre. Mais, en revanche, cette dernière peut développer, dans les circonstance les plus favorables, une pression huit à dix fois aussi grande que le même volume de poudre.

Il résulte de ces nombres qu'un poids donné d'azotate de potasse, s'il pouvait être changé atomiquement et sans perte [1] en nitroglycérine, développerait dans un trou de mine une pression triple de celle que fournirait la poudre ordinaire fabriquée avec le même poids d'azotate.

Sans nous étendre davantage sur ces théories, il semble utile de dire quelques mots de la dynamite.

§ III. — *Dynamite.*

1. La *dynamite* est un mélange de nitroglycérine avec certaines matières solides, et spécialement avec certaines variétés de silice ou d'alumine. M. Nobel l'a proposée pour obvier aux terribles effets qui résultent de la propagation des chocs dans la nitroglycérine liquide, tout en profitant de la vivacité d'action de cette puissante substance [2]. La dynamite, en effet, est bien moins sensible aux chocs que la nitroglycérine; elle peut être transportée et maniée presque sans danger. Elle ne détone que par l'emploi d'amorces spéciales et non par une simple inflammation; mais, en revanche, elle peut être employée sous l'eau, comme la nitroglycérine, à cause de la faible solubilité de celle-ci dans l'eau; à la rigueur, on peut se passer de bourrage.

2. La dynamite est employée depuis plusieurs années dans les mines pour disloquer et abattre les roches très-

---

(1) D'après les expériences de MM. Girard, Millot et Vogt, le rendement effectif serait à peu près la moitié du rendement théorique : 1 partie d'acide fournissant 0,6 de nitroglycérine au lieu de 1,2. — M. Champion est arrivé aux $\frac{4}{5}$, avec l'acide nitrosulfurique employé en excès.

(2) *Voir* l'opuscule de M. Barbe, cité plus haut à la page 238.

dures ou fissurées, ainsi que pour suivre les travaux dans les terrains aquifères.

Durant le siége de Paris, on a fabriqué des quantités considérables de dynamite, d'après l'avis du Comité scientifique de défense et sous la direction du Comité d'armement. Elle a reçu diverses applications, parmi lesquelles je signalerai surtout les travaux exécutés pour dégager la flottille de canonnières, prise dans les glaces de la Seine, vers Charenton. Les moyens ordinaires avaient été reconnus d'un emploi trop long et trop coûteux pour déblayer la Seine, encombrée dans une longueur de plus d'un kilomètre par des glaçons empilés et soudés depuis la surface jusqu'au fond de la rivière, sur une hauteur de 3 à 4 mètres. Mais le résultat fut atteint en quelques jours, et avec une dépense minime, par l'emploi de la dynamite, posée simplement à la surface des glaces. Son explosion disloquait la masse et disjoignait les piles de glaçons sur de grandes étendues; il était facile de les déblayer ensuite, en les faisant écrouler dans le courant, au moyen de la proue d'un petit bateau à vapeur. C'est une des applications les plus élégantes que j'ai vues des propriétés de la dynamite.

3. Montrons que les théories thermiques sont favorables à l'emploi de la dynamite.

La dynamite est en effet moins brisante que la nitroglycérine, parce que la chaleur dégagée se partage entre les produits de l'explosion et la substance inerte. Par suite, la température s'élève moins, ce qui diminue d'autant les pressions initiales. Par exemple, la silice et l'alumine anhydres ont à peu près la même chaleur spécifique (0,19) que les produits gazeux de l'explosion de la nitroglycérine à volume constant. A poids égaux et dans une capacité complétement remplie, elles abaisseront à moitié la température, et, par suite, la pression initiale.

Pour un même poids de nitroglycérine, les propriétés brisantes seront donc atténuées proportionnellement au

poids de la matière inerte mélangée; tandis que le travail maximum conservera la même valeur, étant toujours proportionnel au poids de la nitroglycérine.

4. Les mêmes circonstances rendront plus difficile la propagation de l'inflammation simple d'une petite portion de la masse dans les parties voisines, attendu que celles-ci détonent seulement lorsqu'elles sont portées d'une manière brusque à une température approchant de 190 degrés : aussi la détonation produite par une amorce exige-t-elle une commotion initiale plus forte pour avoir lieu.

5. Si la déflagration est produite par le choc d'un corps dur ou d'une fusée fulminante, les particules solides interposées dans le liquide répartissent la force vive du choc entre la matière inerte et la matière explosive, et cela dans une proportion qui dépend de la structure de la matière inerte. Celle-ci change ainsi la loi de l'explosion et introduit dans les phénomènes une extrême variété, ainsi qu'il résulte des expériences de M. Nobel et de celles de MM. Girard, Millot et Vogt sur la nitroglycérine mélangée avec la silice, ou l'alumine, ou l'éthal, ou le sucre.

Il est d'ailleurs évident que les effets utiles de la matière inerte ne se produiront complétement que si le mélange est homogène et sans aucune séparation de nitroglycérine liquide, car le liquide exsudé conserve toutes ses propriétés. De là encore la nécessité d'une structure spéciale dans la matière solide.

6. Au lieu de diminuer l'intensité des effets de la nitroglycérine, on peut réussir à les accroître par certaines additions. En effet, l'explosion laisse 1 équivalent d'oxygène disponible, ainsi qu'il a été dit. On peut employer cet oxygène à brûler une petite quantité de matière combustible additionnelle, par exemple 4 centièmes de soufre, 2 centièmes d'alcool, ou bien encore 1 centième de carbure d'hydrogène; on augmente ainsi de près de 1 dixième la chaleur produite à poids égal, sans changer sensiblement

le volume des gaz. Au delà de ces proportions, les matières combustibles additionnelles changent la nature des réactions chimiques.

§ IV. — *Poudre-coton ou pyroxyle.*

1. La poudre-coton ne renferme pas, comme la nitroglycérine, une quantité d'oxygène suffisante pour la combustion complète de ses éléments. Aussi les produits sont-ils fort compliqués, à moins de simplifier la réaction en ajoutant de l'azotate ou du chlorate de potasse, soit d'abord la poudre-coton seule, c'est-à-dire dans les conditions ordinaires de son emploi. En discutant les résultats assez divergents des auteurs, je suis arrivé à représenter sa déflagration par l'équation suivante, que je donne sous toutes réserves et jusqu'à détermination plus précise :

$$2C^{24}H^{10}O^{10}(AzO^6H)^5 = 7C^2O^4 + 12C^2O^2 + 2C^2H^4 + H + 3C^2HAz + 9H^2O^2 + 5AzO^2 + 2Az.$$

Ces produits ne répondent pas à une combustion totale; aussi leur nature change-t-elle avec les conditions de température, de pression, de travail mécanique, etc, : nous ne possédons pas à cet égard de données suffisamment précises. Pour ne pas compliquer notre étude, je me bornerai à discuter la réaction définie ci-dessus.

2. 1 kilogramme de poudre-coton produirait ainsi, sous la pression normale et à une température capable de vaporiser l'eau, $801^{l}(1 + \alpha t)$.

La chaleur dégagée (p. 126 du t. XXII) serait, pour 1 kilogramme, 631 000 calories environ, un peu plus que pour la poudre ordinaire, mais beaucoup moins que pour la nitroglycérine.

Le nombre caractéristique des pressions est 505 000.

Pour obtenir le maximum d'effet de la poudre-coton, la

théorie, d'accord avec les expériences les plus récentes, indique qu'il faut comprimer cette poudre et la réduire au plus petit volume possible; en effet, on accroît ainsi les pressions initiales.

3. Comparons la poudre-coton avec les autres matières explosives. Elle se distingue par la grandeur des pressions initiales, plutôt que par le travail maximum. Ainsi, d'après la théorie, la pression initiale serait plus que triple de celle de la poudre ordinaire, ce qui est, en effet, le rapport empirique donné par Piobert [1]; mais le travail maximum est à peine plus grand. Cette pression initiale théorique doit être d'ailleurs diminuée dans la pratique, comme pour la poudre ordinaire, à cause de l'état incomplet de combinaison des éléments et de la complexité des composés qui tendent à se former. De là résultera une détente moins brusque et plus régulière, par suite d'une combinaison devenue plus complète pendant le refroidissement.

Au contraire, la nitroglycérine à poids égaux réalise un travail double et une pression initiale supérieure de moitié à ceux de la poudre-coton. Il n'est donc pas surprenant que l'industrie ait trouvé la nitroglycérine préférable, d'autant plus que celle-ci n'exige aucune compression préalable. Par contre, il est plus facile de répartir la poudre-coton d'une manière uniforme dans un espace considérable, ce qui peut offrir certains avantages dans les applications.

4. Au lieu d'employer la poudre coton pure, on peut en compléter la combustion par une addition convenable d'un corps oxydant. La combustion complète opérée par l'oxygène pur (23 équivalents) dégage 1 196 000 calories (t. XXII, p. 127). Mais l'oxygène gazeux ne peut être employé à la fabrication d'une poudre.

Soit donc un agent oxydant solide, l'azotate de potasse par exemple. La combustion complète exige le mélange de

---

[1] Ouvrage déjà cité, p. 496.

54 parties de pyroxyle et de 46 parties d'azotate, mélange qui répond à l'équation suivante :

$$C^{24}H^{10}O^{10}(AzO^6H)^5 + 4\tfrac{3}{5}AzO^6K$$
$$= 4\tfrac{3}{5}CO^3K + 19\tfrac{2}{5}CO^2 + 15HO + 9\tfrac{3}{5}Az.$$

1 kilogramme du mélange produira, sous la pression normale et à t degrés, 484 litres $(1 + \alpha t)$ de gaz permanents au-dessus de 100 degrés; il en produirait 534 litres $(1 + \alpha t)$, dans l'hypothèse de la vaporisation totale.

On calculera la chaleur dégagée d'après le tableau de la page 128, t. XXII, lequel indique que le dégagement de chaleur diminue de 8280 calories pour chaque équivalent d'oxygène emprunté à l'azotate de potasse, avec formation de carbonate : soit 190440, qu'il faut retrancher de 1196000 ce qui donne en définitive 1005560 calories pour la transformation de 1014 grammes du mélange, c'est-à-dire 991500 pour 1 kilogramme.

Le produit caractéristique des pressions est égal à 484000. La pression initiale sera donc un peu moindre, et le travail maximum un peu plus fort qu'avec le pyroxyle pur. La dissociation interviendra également à un haut degré, à cause de la complexité des produits, pour abaisser la pression initiale et pour modérer la chute des pressions successives.

En somme, la théorie n'indique pas que l'addition de l'azotate de potasse au pyroxyle, assez incommode à réaliser en pratique, offre de très-grands avantages, si ce n'est pour économiser le pyroxyle. Les expériences qui ont été faites sur des mélanges analogues formés de cellulose nitrique, imprégnée avec l'azotate de potasse, semblent conformes à cette manière de voir.

L'addition du chlorate de potasse à la poudre-coton serait beaucoup plus redoutable, attendu que le mélange donnerait lieu au même volume de gaz, mais à un dégagement de chaleur bien plus considérable. Celle-ci augmentant de

11 000 calories par équivalent d'oxygène emprunté au chlorate (p. 128, t. XXII), on aura

$$1196000 + 23 \times 11000 = 1449000 \text{ calories}$$

pour la combustion de 1019 grammes du mélange, soit 1422000 pour 1 kilogramme. Le produit caractéristique des pressions est égal à 688000, cinq fois aussi grand qu'avec la poudre de guerre.

§ V. — *Acide picrique.*

1. L'acide picrique, échauffé vers 300 degrés, se décompose avec une brusque explosion, et il en est de même de ses sels; mais la décomposition n'a lieu qu'à une température plus haute que celle de la poudre ou de la nitroglycérine. Elle se produit au contraire à une température plus basse et en fournissant des produits plus simples, lorsqu'on ajoute des corps oxydants, tels que l'azotate ou le chlorate de potasse. On obtient ainsi des poudres brisantes. Dans la fabrication de ces poudres l'acide picrique libre n'a guère été employé, soit parce qu'il est d'une purification plus difficile que le picrate de potasse, soit à cause de la crainte d'une réaction spontanée entre l'acide picrique et l'azotate ou le chlorate de potasse, avec formation de picrate de potasse et d'acide azotique ou chlorique, qui pourrait devenir le point de départ d'une oxydation explosive.

Quoi qu'il en soit, je vais discuter les transformations de l'acide picrique libre, puis celles du picrate de potasse.

2. En admettant pour la décomposition de l'acide picrique l'équation provisoire

$$C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2} = CO^{2} + 9CO + 3HO + 2C + 3Az,$$

nous avons trouvé (p. 126, t. XXII) que 1 kilogramme développerait 696000 calories.

Il produirait aussi 780 litres $(1 + \alpha t)$ de gaz permanents,

sous la pression normale et à une température t, capable de vaporiser l'eau. Le produit caractéristique des pressions sera 543 000, c'est-à-dire qu'il l'emportera même sur la poudre-coton, n'étant surpassé que par la nitroglycérine.

3. Soit maintenant l'acide picrique associé aux agents oxydants. La combustion totale par l'oxygène libre (t. XXII, p. 127) dégage 564 800 calories pour 1 équivalent d'acide (229 grammes) et elle exige 13 équivalents d'oxygène.

D'où il suit que la combustion totale par l'azotate de potasse dégage en moins

$$8280 \times 13 = 108\,000$$

en nombre rond, soit 456 000 dégagés par le mélange suivant (492 grammes) :

$$C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{9} + 2\tfrac{8}{5}AzO^{6}K = 2\tfrac{3}{5}CO^{3}K + 9\tfrac{2}{5}CO^{2} + 3HO + 5\tfrac{3}{5}Az.$$

1 kilogramme développera 927 000 calories et 408 litres $(1 + \alpha t)$ de gaz permanents à $0^{m},760$ et à une température t capable de vaporiser l'eau. La chaleur dégagée est à peu près la même que dans la décomposition de l'acide picrique seul ; mais le volume des gaz est réduit à moitié environ.

4. L'emploi du chlorate de potasse,

$$C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2} + 2\tfrac{1}{6}ClO^{6}K = 2\tfrac{1}{5}KCl + 12CO^{2} + 3HO + 3Az,$$

fournit le même volume de gaz et une chaleur plus grande. En effet, la chaleur de combustion par l'oxygène libre doit être accrue de $11\,000 \times 13 = 143\,000$ (*voir* t. XXII, p. 128), ce qui fait 707 000 calories pour $494^{gr},5$ du mélange, ou 1 428 000 calories pour 1 kilogramme, valeur qui n'est atteinte par aucune autre des matières explosives examinées dans la présente étude. Le produit caractéristique des pressions, 583 000, surpasse presque tous les autres, à l'exception des produits analogues relatifs à la poudre-coton (688), ou à la nitroglycérine pure (944 000).

5. Venons aux oxydes métalliques. La combustion par les oxydes de plomb, de cuivre, d'argent,

$$C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2} + 13MO = 12CO^{2} + 3HO + 3Az + 13M,$$

fournit à équivalents égaux le même volume de gaz, 201 litres $(1 + \alpha t)$, et les quantités de chaleur suivantes (p. 128, t. XXII) :

Oxyde de plomb	213000	pour	1678gr.
Oxyde de cuivre	304000	»	744
Oxyde d'argent	457500	»	1739

L'oxyde de mercure mérite une mention spéciale, parce que le mercure prend l'état gazeux durant l'explosion, ce qui accroît singulièrement les pressions. Il développe ainsi 346 litres $(1 + \alpha t)$ et 310000 calories, pour 1633 grammes (le mercure supposé gazeux).

Il résulte de ces nombres que 1 kilogramme de poudre formée d'acide picrique et de :

Oxyde de plomb, développe .... $120^{l}(1 + \alpha t)$ et 127000^{cal}

Le produit caractéristique des pressions = ... 152000

(sept fois moindre que pour la poudre de guerre) ;

Oxyde de cuivre .... $270(1 + \alpha t)$ et 409000

Produit 109400

(un peu moindre que pour la poudre de guerre) ;

Oxyde d'argent .... $116(1 + \alpha t)$ et 263000

Produit 29100

(un cinquième de celui de la poudre de guerre) ;

Oxyde de mercure .... $212(1 + \alpha t)$ et 190000

Produit 40000

(un peu moins du tiers de la poudre de guerre).

J'ai cru devoir donner ces nombres, parce qu'ils précisent et rectifient beaucoup de notions courantes sur la combustion par les oxydes métalliques. On voit que l'oxyde de cuivre est le plus efficace, à cause de la petitesse de son équi-

valent. Si les oxydes de plomb et spécialement ceux de mercure et d'argent passent pour plus énergiques, c'est sans doute parce qu'ils réagissent et se décomposent à une température plus basse, circonstance qui permet à la réaction de commencer et de se propager d'une manière plus vive : les poudres qu'ils forment peuvent être plus brisantes. Mais les effets utiles, soit comme travail, soit comme pression, sont bien moindres, même avec l'oxyde d'argent, si facile à décomposer, et avec l'oxyde de mercure, qui fournit cependant un métal gazeux.

Terminons par une dernière remarque : les picrates formés à l'avance donneront un effet utile moindre que les simples mélanges d'acide picrique et d'oxyde métallique, parce que leur formation entraîne, au moment de l'union de l'acide avec l'oxyde, un dégagement de chaleur, c'est-à-dire une perte d'énergie.

§ VI. — *Picrate de potasse.*

1. Le picrate de potasse pur détone violemment sous l'influence d'une chaleur élevée; mais il est loin de renfermer assez d'oxygène pour donner lieu à une combustion complète. De là la nécessité de le mélanger avec de l'azotate ou du chlorate de potasse. On connaît la terrible puissance des poudres Bobœuf, Designolles, Fontaine, etc. Examinons la théorie de ces diverses matières explosives.

2. Soit d'abord le picrate de potasse seul. Les produits de son explosion ne sont pas bien connus et varient suivant les conditions de l'explosion, comme il arrive pour tous les corps qui ne renferment pas une quantité suffisante d'oxygène (*voir* p. 208 et p. 242). Afin de simplifier et jusqu'à détermination plus précise, je me bornerai à discuter la réaction ci-dessous :

$$C^{12}H^{2}K(AzO^{4})^{3}O^{2} = CO^{3}K + 9CO + 2C + 2HO + 3Az.$$

D'après cette équation, 1 kilogramme de picrate de po-

tasse fournira, à la température t (l'eau étant gazeuse) et sous la pression $0^m,760$: 585 litres $(1 + \alpha t)$ de gaz permanents. Il en fournira 627 litres $(1 + \alpha t)$, dans l'hypothèse de la vaporisation du carbonate de potasse.

La chaleur dégagée (t. XXII, p. 126) peut être évaluée à 589000 calories. Le produit caractéristique des pressions est égal à 344000.

Ce sont des chiffres voisins de ceux qui répondent à la poudre-coton, quoique plus faibles. Le volume des gaz et par suite la pression l'emportent de beaucoup sur les nombres qui caractérisent la poudre ordinaire. La violence de la déflagration du picrate de potasse pur n'a donc rien de surprenant.

3. La combustion totale du picrate de potasse par l'oxygène libre développe 561500 calories (t. XXII, p. 127) et elle exige 13 équivalents d'oxygène : chiffres qui vont nous servir pour d'autres oxydants.

4. Soit le picrate de potasse mélangé d'azotate de potasse, à poids égaux,

$$C^{12}H^2K(AzO^4)^3O^2 + 2\tfrac{3}{5}AzO^6K = 3\tfrac{3}{5}COK + 8\tfrac{2}{5}CO + 2HO + 5\tfrac{3}{5}Az.$$

1 kilogramme de cette poudre développera à t degrés, sous la pression $0^m,760$, 337 litres $(1 + \alpha t)$ de gaz permanents au-dessous de 100 degrés, ou bien 413 litres $(1 + \alpha t)$, dans l'hypothèse de la vaporisation totale.

Pour calculer la chaleur dégagée, il faut retrancher de la chaleur de combustion par l'oxygène libre, soit 561500, autant de fois 8280 calories que l'azotate de potasse fournit d'équivalents d'oxygène, c'est-à-dire $8280 \times 13 = 108000$ en nombre rond; ce qui donne 453500 pour la transformation de 530 grammes du mélange, soit 856000 par 1 kilogramme.

Ce résultat l'emporte de moitié sur le picrate seul; mais les nombres fournis par la poudre formée de picrate et d'azotate de potasse ne diffèrent pas beaucoup de ceux de

la poudre formée de chlorate de potasse, de soufre et de charbon.

L'addition de l'azotate au picrate de potasse paraît en outre le rendre plus facilement inflammable, en abaissant la température de la réaction commençante. Cette addition diminue aussi des $\frac{2}{5}$ le volume des gaz et par suite la pression. En raison de cette compensation l'addition du nitre au picrate offre peu d'avantages, si ce n'est au point de vue de l'économie du picrate de potasse.

5. Soit enfin le picrate mélangé de chlorate, à poids égaux,

$$C^{12}H^2K(AzO^4)^3O^2 + 2\tfrac{1}{6}ClO^6K$$
$$= CO^3K + 11CO^2 + 2\tfrac{1}{6}KCl + 2HO + 3Az.$$

Le volume des gaz permanents est exactement le même qu'avec l'azotate de potasse, à poids égal ; il est aussi presque identique dans l'hypothèse de la vaporisation saline. Mais la chaleur dégagée est plus grande, soit 142600 calories par kilogramme. Aussi l'addition du chlorate de potasse accroît-elle notablement l'efficacité du picrate, principalement au point de vue des effets mécaniques. Les avantages que la pratique a assignés à la nouvelle poudre, formée de picrate et de chlorate de potasse, sont donc conformes à la théorie.

En résumé, la force et les propriétés mécaniques des diverses substances explosives n'avaient été comparées entre elles jusqu'à présent que par voie empirique. J'ai essayé d'établir cette comparaison sur des notions théoriques, et l'on a pu voir que les déductions ainsi obtenues s'accordent en général avec l'expérience; il est donc permis de les prendre comme guides, soit pour obtenir le maximum d'effet des matières déjà connues, soit pour les associer avec d'autres substances, soit enfin pour découvrir des composés explosifs nouveaux, qui possèdent des propriétés déterminées à l'avance.

Le tableau suivant résume les données numériques qui caractérisent les matières explosives étudiées dans mon essai.

Nature de la matière explosive.	Quantité de chaleur dégagée par 1 kilogramme.	Volume des gaz formés.	Produit de ces deux nombres (terme de comparaison entre les pressions).
	cal	mc	
Poudre de chasse..............	642000	0,216	139000
» de guerre..............	608500	0,225	137000
» de mine................	510000	0,173	88000
» avec excès de nitre......	675000	0,111	75000
Poudre à base d'azotate de soude	766000	0,248	190000
» » de chlorate de potasse..........	972000	0,318	309000
Chlorure d'azote..............	316000	0,370	117000
Nitroglycérine.................	1330000	0,710	944000
Poudre-coton.................	631000	0,801	505000
» mêlée d'azotate.........	991500	0,484	480000
» » de chlorate.......	1422000	0,484	688000
Acide picrique................	696000	0,780	543000
» mêlé d'azotate..........	927000	0,408	378000
» » de chlorate........	1428000	0,408	583000
» » d'oxyde de plomb..	217000	0,120	15000
» » » de cuivre..	409000	0,270	109000
» » » d'argent...	263000	0,116	29000
» » » de mercure	190000	0,212	40000
Picrate de potasse.............	589000	0,585	344000
» mêlé d'azotate..........	856000	0,337	286000
» » de chlorate.......	1426000	0,337	495000

ÉTUDES SUR LES RAIES TELLURIQUES DU SPECTRE SOLAIRE,

Par M. J. JANSSEN.

PREMIÈRE PARTIE.

Ce Mémoire forme la première Partie d'un travail qui sera successivement publié dans ce Recueil, et qui embrasse actuellement :

1° La constitution du spectre solaire et le pouvoir d'absorption élective de notre atmosphère ;

2° Les propriétés spectrales de la vapeur d'eau, et les applications de ces propriétés soit à la recherche de l'élément aqueux dans les hautes régions de l'atmosphère terrestre et dans celles des planètes, soit à fixer certains points de la constitution du soleil et des planètes.

Mes recherches sur ce sujet ont été déterminées par les magnifiques travaux de MM. Kirchhoff et Bunsen.

Pénétré de l'importance des travaux qui restaient à faire dans une voie si féconde, j'ai cherché, dans la mesure de mes forces, à suivre ce grand mouvement scientifique. Au moment où j'ai commencé ces travaux, l'analyse spectrale ne s'appliquait qu'à l'étude des flammes et des vapeurs métalliques incandescentes ; ainsi, c'est grâce à l'énorme température de l'atmosphère solaire et des étoiles, qu'on avait pu en faire l'analyse. Mais les atmosphères des planètes, et en général les milieux célestes non incandescents échappaient à la nouvelle méthode. J'ai cherché à combler cette lacune, et à rendre l'analyse par la lumière applicable à tous les cas.

Le point de départ de mes études a été l'atmosphère de la terre. L'illustre et vénérable M. Brewster avait découvert en 1833, dans le spectre solaire, des modifications qui indiquaient une action d'absorption de notre atmosphère

sur la lumière. Ces modifications consistaient dans l'apparition de bandes obscures dont le spectre solaire s'enrichissait au lever et au coucher de l'astre. Mais le phénomène disparaissant quand l'astre avait une certaine hauteur, on ne pouvait considérer sa production par l'atmosphère terrestre comme démontrée. Une expérience directe, dans laquelle MM. Brewster et Gladstone cherchèrent à reproduire directement ce phènomène d'absorption, donna un résultat négatif.

J'ai repris la suite de ces travaux.

Employant de puissants instruments d'analyse et des dispositions optiques nouvelles, je suis arrivé d'abord à résoudre en raies fines les bandes observées par MM. Brewster et Gladstone. De plus, j'ai pu suivre ces fines raies, et constater que leur intensité est sans cesse variable. Elles acquièrent leur plus grande valeur au lever et au coucher du soleil; la plus faible, au contraire, correspond au passage de l'astre au méridien. Mais dans tous les cas, ces raies ne disparaissent jamais du spectre. Ce double caractère démontre leur origine atmosphérique.

Ainsi notre atmosphère absorbe énergiquement certains rayons solaires, tandis qu'elle laisse passer, sans les atteindre sensiblement, les rayons très-voisins de ceux-ci comme couleur ou réfrangibilité; il en résulte la production de ces raies fines dont nous parlons. Or toute la nouvelle méthode d'analyse par la lumière est fondée sur l'existence de ces fines raies brillantes ou obscures. Ce fait avait donc une grande importance; il indiquait que les gaz et les vapeurs à basse température agissent électivement sur la lumière, comme les gaz et vapeurs incandescents de l'atmosphère solaire, et que la nouvelle analyse peut s'appliquer aux uns comme aux autres.

Mais comme l'action d'absorption élective de l'atmosphère terrestre sur la lumière était alors très-contestée, malgré les travaux des hommes éminents qui s'en étaient

occupés, je jugeai indispensable de donner du nouveau fait les démonstrations les plus irrécusables; c'est ainsi que j'ai été amené à exécuter la suite des travaux dont voici une très-rapide analyse.

Si un gaz, ou en général un milieu matériel quelconque, agit sur les rayons lumineux qui le traversent, il est évident que cette action doit augmenter avec l'épaisseur du milieu. Or les rayons solaires traversent des épaisseurs très-variables de notre atmosphère aux diverses heures du jour. Quand le soleil passe au méridien, cette épaisseur est la plus petite, et elle augmente à mesure que l'astre descend; au coucher, elle atteint sa plus grande valeur, qui est alors environ quinze fois plus grande que pour le passage au méridien dans les longs jours. Il résulte de cette circonstance que le premier caractère de cette absorption doit être de s'accuser beaucoup plus au coucher du soleil ou à son lever : c'est ce qui a été vérifié tout d'abord. Mais on peut pousser plus loin ces vérifications. Ainsi l'ascension d'une haute montagne, permettant de laisser au-dessous de soi une portion importante de l'atmosphère, doit avoir pour effet de diminuer encore le phénomène d'absorption qui nous occupe : c'est ce que j'ai observé en 1864. Pendant le séjour d'une semaine que j'ai fait sur le sommet du Faulhorn, à près de 3000 mètres d'altitude, j'ai constaté, dans le spectre solaire, la diminution générale de toutes les raies obscures de l'origine terrestre. Dans ces hautes régions, la composition de la lumière solaire se rapproche beaucoup de celle qu'elle possède avant l'entrée dans notre atmosphère.

Jusqu'ici, nous n'avons considéré que la lumière du soleil et les modifications qu'elle éprouve en traversant des épaisseurs atmosphériques variées; mais la lumière est une, et le phénomène d'absorption en question doit se retrouver pour les autres astres. Malheureusement, en dehors de la lune et des planètes qui ne nous réfléchissent que de la lu-

mière solaire, nous ne pouvons étudier que les étoiles dont la lumière est bien faible pour des observations de ce genre. Cependant, des études comparatives faites sur la belle étoile Sirius à son lever et à son passage au méridien m'ont permis de constater les mêmes phénomènes que le soleil m'avait présentés.

Arrivé à ce terme, on pouvait considérer l'action de l'atmosphère comme démontrée; cependant une dernière épreuve était nécessaire pour donner au fait son dernier degré d'évidence. Jusqu'alors, en effet, on avait opéré sur les lumières célestes qui ne nous parviennent que déjà très-modifiées par les milieux de nature plus ou moins inconnue qu'elles ont à traverser avant de parvenir jusqu'à nous. N'était-il pas à craindre que ces modifications, en venant compliquer l'action de l'atmosphère terrestre, ne rendissent celle-ci moins évidente? Au contraire, si en prenant une lumière artificielle vierge encore de toute action de ce genre, et lui faisant traverser une épaisseur suffisante d'air atmosphérique elle acquérait les modifications précitées, il était alors de toute évidence que l'action était due au milieu interposé.

Cette expérience décisive a été exécutée à Genève, en octobre 1864.

La flamme d'un grand bûcher de sapin placé sur la jetée de Nyon a été étudiée, à Genève, du clocher de l'église Saint-Pierre. De près, cette flamme ne présentait aucune modification spectrale particulière; son spectre était parfaitement connu et uniforme, tandis qu'à Genève, à 21 kilomètres du bûcher de Nyon, ce spectre présentait les bandes observées par M. Brewster, au soleil couchant, et que j'avais retrouvées pour la lumière de Sirius, dans les mêmes circonstances.

L'action de notre atmosphère était donc incontestablement démontrée.

Je me suis demandé alors à quels éléments de cette atmosphère on devait attribuer ce phénomène remarquable.

Dans le cours de ces études, j'avais été conduit, par des remarques particulières, à attribuer une grande part du phénomène à la vapeur d'eau répandue dans notre atmosphère. Des comparaisons longuement suivies en été et en hiver, lorsque la quantité d'eau dissoute dans l'air est extrêmement différente, avaient même formé ma conviction à cet égard; mais il restait encore à faire une expérience directe, pour donner à ces prévisions force de démonstration.

Cette expérience présentait de grandes difficultés : elle exigeait l'emploi d'un appareil de dimensions considérables; aussi, ne put-elle être réalisée aussitôt que je l'eusse désiré.

Enfin, la Compagnie parisienne du gaz d'éclairage voulut bien mettre à ma disposition, en août 1866, les ressources de sa grande usine de la Villette.

Un tube en tôle, de 37 mètres de long, noyé dans une caisse pleine de sciure de bois, et fermé à ses extrémités par de fortes glaces, fut rempli, par une chaudière de l'usine, de vapeur d'eau à 7 atmosphères de pression. Les dispositions prises empêchèrent la condensation de la vapeur, sans qu'on fût obligé de chauffer directement, et cette vapeur conserva sa transparence. Un faisceau lumineux fourni par une rampe de 16 becs de gaz traversait l'axe du tube et pouvait être analysé à sa sortie. Or la vapeur produisit sur la lumière la plupart des modifications constatées avec l'atmosphère terrestre. Avant son passage dans le tube, le spectre de ces flammes de gaz était parfaitement continu; après le passage dans le tube, ce spectre rappelait par son aspect celui du soleil couchant.

J'ai nommé *spectre de la vapeur d'eau* l'ensemble des modifications spectrales que ce corps imprime à la lumière.

La découverte du spectre de la vapeur d'eau servait non-seulement à démontrer que c'est à l'action de cette vapeur que notre atmosphère doit la majeure partie de son action sur la lumière, mais de plus elle fournissait un moyen certain d'en reconnaître la présence dans les corps célestes.

J'ai constaté d'abord que l'atmosphère solaire n'en contenait point : sans doute que la haute température de la photosphère ne permet point aux éléments de l'eau de s'associer dans l'atmosphère de cet astre. Mais l'application la plus intéressante de la nouvelle découverte se trouvait dans l'étude des atmosphères planétaires.

On sait que l'ensemble des études astronomiques indique comme extrêmement probable la présence d'une atmosphère autour de ces astres, mais la science ne possédait aucune donnée certaine sur la nature et la composition de ces atmosphères. Pour la planète Mars, on avait bien remarqué que des taches blanchâtres paraissent augmenter et diminuer alternativement, suivant que le pôle considéré se présente ou se dérobe aux rayons solaires. On en avait conclu, avec beaucoup de vraisemblance, que l'atmosphère devait contenir une vapeur condensable par l'action du froid, car le phénomène rappelait beaucoup l'accumulation périodique des glaces aux deux pôles de notre terre.

Aujourd'hui, la découverte de cette propriété optique de la vapeur d'eau nous permet enfin de savoir si cet élément indispensable à la vie organique, telle qu'elle existe sur notre terre, se retrouve dans les autres mondes.

J'ai déjà étudié plusieurs planètes à cet égard. Dans le cours de ma dernière mission en Italie et en Grèce, j'ai observé sur le sommet de l'Etna, c'est-à-dire dans des conditions où l'influence de l'atmosphère terrestre se trouvait annulée. Ces observations et celles que j'ai faites ensuite aux observatoires de Palerme et de Marseille, avec les plus

puissants instruments, indiquent déjà la présence de la vapeur d'eau dans les atmosphères de Mars et de Saturne.

Aux analogies si étroites qui unissent les planètes de notre système, vient s'ajouter encore un caractère nouveau et important. Toutes ces planètes forment donc comme une même famille; elles circulent autour du même foyer central qui leur distribue la chaleur et la lumière. Elles ont chacune une année, des saisons, une atmosphère, et dans cette atmosphère même des nuages remarqués sur plusieurs d'entre elles.

Enfin l'eau, qui joue un rôle si immense dans l'économie de toute organisation, l'eau est encore un élément qui leur est commun. Que de puissantes raisons de penser que la vie n'est pas le privilége exclusif de notre petite terre, sœur cadette de la grande famille planétaire !

DES RAIES TELLURIQUES DU SPECTRE SOLAIRE.

I. — *Historique.*

Depuis longtemps on avait remarqué des modifications particulières dans la constitution du spectre solaire, quand l'astre est abaissé sur l'horizon. Dans les instruments de faible dispersion, l'image prismatique se charge alors de bandes obscures distribuées principalement dans sa portion la moins réfrangible, c'est-à-dire dans le rouge, l'orangé, le jaune et le vert.

Ce fait, observé par plusieurs physiciens, a été signalé et discuté pour la première fois, à ma connaissance, par M. Brewster, dans un beau Mémoire paru en 1833, dans les *Transactions philosophiques d'Édimbourg*.

Le célèbre physicien avait découvert, peu d'années auparavant, l'action si remarquable du gaz acide hypo-azotique sur la lumière; il avait constaté qu'un faisceau lumineux qui a traversé de faibles épaisseurs de ce gaz donne une image prismatique sillonnée de bandes obscures fort nom-

breuses et très-prononcées. Rapprochant ce phénomène et celui que présentait le spectre du soleil levant et couchant, il en conclut, avec beaucoup de sagacité, que les deux manifestations pourraient bien reconnaître une origine semblable, notre atmosphère agissant alors à la manière du gaz acide hypoazotique et devenant la cause des bandes observées dans le spectre solaire.

Cette explication si juste rencontrait malheureusement une difficulté grave qui s'opposa toujours à son admission définitive. En effet, les bandes obscures disparaissaient presque toujours du spectre, lorsque, le soleil s'étant élevé, l'astre se trouvait dans la région méridienne. Or cette disparition était évidemment en désaccord avec l'hypothèse d'une cause atmosphérique dont l'action, quoique à des degrés divers, devait toujours se faire sentir. C'est ainsi que cette importante question, posée dès 1833 par la découverte de M. David Brewster, resta longtemps indécise.

En 1858, M. Piazzi Smith publia, dans les *Transactions philosophiques de la Société royale de Londres*, des observations faites au pic de Ténériffe, sur les raies atmosphériques. Ces observations faisaient partie d'un programme d'astronomie et de physique très-étendu; aussi l'auteur ne parait-il pas avoir pu donner à cette question tout le temps qu'elle réclamait, et ses cartes, bien que présentant des groupes de raies très-accusées, sont-elles peu comparables entre elles. Néanmoins, ces résultats sont dignes d'intérêt.

Enfin en 1860, parut dans le célèbre recueil que je viens de citer, un grand Mémoire de MM. Brewster et Gladstone sur le spectre solaire et les bandes atmosphériques qu'il présente. M. Gladstone résume en quelque sorte, dans ce travail, tous les travaux de M. Brewster, fondus avec ses propres observations.

Parmi les cartes spectrales qui accompagnent ce Mémoire, figure une carte des bandes atmosphériques. Cette

carte, quoique très-réduite, me paraît avoir beaucoup de mérite pour le moment où elle parut.

Quant à la cause qui produit ces bandes obscures, les auteurs ne se prononcent pas à cet égard. On lit, en effet, dans le Mémoire : « In calling them *atmospheric*, nothing more is meant to be expressed by the term than the more fact that there lines or bands become much more visible as the sun's rays pass through an increasing amount of atmosphere. — En les appelant *atmosphériques*, nous n'entendons rien de plus que d'exprimer simplement le fait que ces lignes ou bandes deviennent beaucoup plus visibles quand les rayons du soleil passent à travers une grande épaisseur d'atmosphère. »

Ainsi, en 1860, bien que le fait de la présence des bandes sombres nouvelles dans le spectre solaire à l'horizon fût surabondamment démontré, la cause de ce fait restait encore indécise. Des discussions prolongées avaient eu lieu à cet égard, et beaucoup de physiciens s'accordaient à rejeter l'action de l'atmosphère comme cause de ce singulier phénomène.

Tel était l'état de la question en 1860. Je dois dire ici qu'au moment où j'ai commencé à m'occuper du spectre, c'est-à-dire en 1852, j'ignorais les travaux de M. David Brewster; ce sont les découvertes de l'Allemagne en analyse spectrale, qui ont attiré mon attention sur ce sujet. Voici comment.

Le Mémoire de MM. Bunsen et Kirchhoff faisait alors, dans le monde scientifique, une grande et légitime sensation. Les travaux des savants d'Heidelberg venaient, en effet, de constituer définitivement la méthode d'analyse par le spectre, et cette méthode donnait aussitôt d'admirables résultats : c'était la découverte de métaux nouveaux, l'explication enfin trouvée des mystérieuses raies du spectre solaire, et l'analyse même de l'atmosphère de cet astre, dans laquelle on retrouvait un grand nombre de nos mé-

taux. Frappé, comme tout le monde, de la beauté de ces résultats, je construisis un spectroscope et répétai les principales expériences.

Or, en réfléchissant sur l'explication des raies du spectre, telle que M. Kirchhoff la proposait, c'est-à-dire par l'action d'absorption élective des vapeurs métalliques de l'atmosphère solaire, je fus amené à penser que l'atmosphère de la terre pourrait bien produire une action de ce genre. L'énorme différence de température entre ces deux atmosphères ne me parut pas une raison suffisante pour exclure toute action. Le phénomène des raies solaires me semblait devoir être attribué beaucoup plus à l'état gazeux des métaux de l'atmosphère solaire qu'à la température absolue de ces vapeurs. Si cette idée était juste, notre atmosphère devait avoir sa part d'action sur la lumière solaire. Le caractère de cette action devait être nécessairement, de produire dans le spectre des phénomènes d'absorption variables avec les épaisseurs atmosphériques traversées, c'est-à-dire variables aux diverses heures du jour, et en général beaucoup plus accusées au lever et au coucher du soleil.

J'étudiai le spectre solaire à ce point de vue. Je crus d'abord remarquer dans la région jaune quelques raies qui me parurent plus foncées dans l'après-midi; mais les résultats n'étaient pas assez accusés pour en rien conclure. Afin d'obtenir des effets plus tranchés, je cherchai à obtenir le spectre du soleil à l'horizon. Le 30 avril 1862, j'observai le lever de cet astre, du belvédère de ma maison. Le spectre présentait alors une constitution bien remarquable. Les régions du rouge, de l'orangé, du jaune, du vert étaient sillonnées de nombreuses bandes sombres très-accusées, qui s'évanouissaient peu à peu, à mesure que l'astre s'élevait. Deux ou trois heures après le lever, il n'en restait plus de traces sensibles.

C'était, comme on voit, l'observation que M. David Brewster avait faite vingt-neuf ans auparavant, et que je

venais de répéter sans la connaître. Aussi cette observation, dont la priorité appartient tout entière à M. David Brewster, n'est-elle rapportée ici que pour montrer comment j'ai été amené à continuer les travaux de l'illustre physicien.

On se rappelle que les bandes de sir David Brewster n'étaient pas visibles au méridien. Cette circonstance me parut tenir à l'intensité lumineuse du spectre, trop grande pendant le milieu du jour, surtout dans l'instrument du physicien anglais, lequel ne portait qu'un prisme d'une grande ouverture. Il me parut qu'en employant cet excès de lumière à faire du grossissement, on augmenterait beaucoup les chances de visibilité des raies : c'est ainsi que j'ai été conduit à l'emploi de spectroscopes à plusieurs prismes.

Je constatai alors que les bandes obscures observées à l'horizon étaient réellement formées d'une multitude de fines lignes, aussi intenses et plus nombreuses que les raies solaires dans les régions où elles se montraient. Ces lignes, suivies avec beaucoup de soin à partir du lever du soleil, présentaient des intensités constamment décroissantes; à midi, quoique fort pâles pour la plupart, elles étaient encore visibles. A partir de ce moment, leur aspect repassa par les mêmes phases jusqu'au coucher du soleil.

Je soumis alors ces faits à M. Babinet. Ce savant, si profondément versé dans la théorie des phénomènes optiques, voulut bien leur accorder de l'importance, et m'appuyer auprès du Ministre d'État. Je reçus alors la mission de continuer ces études en Italie, sous un ciel plus favorable que le nôtre.

Pendant le séjour de six mois que je fis à Rome, j'étudiai dans leurs détails les faits découverts à Paris, et je m'attachai à construire des cartes qui les représentassent fidèlement.

Disons d'abord un mot des instruments et des méthodes d'observation.

II. — *Instruments d'analyse, spectroscopes.*

Le spectroscope qui a principalement servi pour ces recherches offre une extension du principe employé par M. Dubosq, dans son petit spectroscope monoprisme pour la chimie. Imaginons qu'à la suite d'une lunette qui porte la fente et qui sert de collimateur, on dispose une série de prismes mobiles sur des platines qui permettent de leur donner les mouvements convenables, et qu'on termine cette série par un prisme à 30 degrés dont la face postérieure soit étamée; le faisceau, après avoir traversé la série des prismes, pénétrera dans le prisme à 30 degrés, et tombera normalement sur la face étamée. Là, il subira une réflexion qui le fera revenir sur lui-même et traverser de nouveau la série des prismes, puis rentrer dans le collimateur où il rencontrera un prisme réflecteur à 45 degrés, qui le rejettera finalement sur un oculaire disposé latéralement.

Dans cette disposition, le faisceau, avant de revenir sur lui-même, peut décrire facilement les trois quarts d'une circonférence, ce qui donne une circonférence et demie pour la réfraction totale. On peut donc obtenir une dispersion correspondante à cette énorme réfraction, tandis que dans les spectroscopes à deux lunettes il devient difficile de réfracter le faisceau de beaucoup plus d'une demi-circonférence. Il est vrai qu'on a construit des spectroscopes en hélice, mais il est visible que cette disposition, où le faisceau lumineux change continuellement de plan, est défectueuse au point de vue optique. Un autre avantage de notre spectroscope, c'est le faible volume de l'instrument, qui, à puissance égale, est toujours moitié d'un spectroscope à deux lunettes.

En résumé, et sans penser pour cela que dans des circonstances déterminées on ne puisse employer avec avantage d'autres dispositions, je pense que le spectroscope avec

retour du rayon, en raison de sa facile construction, de sa grande puissance et de son petit volume, est appelé à rendre de grands services à la spectrologie, spécialement lorsqu'il s'agira de voyages scientifiques.

M. Littrow fils, de Vienne, a fait connaître, en 1862, un spectroscope fondé sur le même principe que celui que je viens de décrire. Quant à moi, je dois dire que j'ai employé cette disposition dès le mois de mai 1862, pour l'étude des raies telluriques, et j'ai établi cette antériorité de construction (voir *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* 26 janvier 1863). Mais je pense qu'il est tout à fait inutile de soulever une question de priorité à cet égard, et que nous devons être satisfaits, M. Littrow et moi, si nous avons donné un analyseur qui puisse être de quelque utilité à la science.

Au commencement de ces recherches, j'ai fait usage d'une seconde fente plus large, placée à quelques décimètres de la première; cette deuxième fente, en définissant le pinceau incident sur la première, donne une pureté plus grande au spectre, et c'est même à ce moyen combiné avec l'association des prismes que j'ai dû de pouvoir constater la présence des raies telluriques à midi. Aujourd'hui, je me sers souvent d'un autre artifice qui me paraît devoir être recommandé pour les analyses spectrales exigeant un spectre d'une très-grande pureté. Voici en quoi consiste ce dispositif fondé sur le principe des décompositions successives.

Je suppose qu'au moyen d'un bon objectif de même longueur focale que celui de la lunette du spectroscope, on fasse tomber une image du soleil sur la fente de l'instrument (*voir* la Note publiée dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* le 18 mai 1863), et que vers le milieu de la distance qui sépare cet objectif de la fente, on place un prisme d'Amici (prisme formé d'un flint et de deux crowns opposés au flint par le sommet, système qui est construit de manière à disperser sans dévier

l'axe du faisceau) : le faisceau se trouvera décomposé sans être dévié sensiblement. Alors, au lieu de l'image unique du disque solaire, on aura sur la fente une série d'images monochromatiques; ces images empiéteront les unes sur les autres, de sorte que la lumière qui pénétrera dans la fente proviendra des disques voisins qui se trouvent plus ou moins coupés par celle-ci. Cette lumière décomposée dans l'instrument formera donc une portion très-limitée du spectre, et toute lumière étrangère à cette portion sera éliminée; il en résultera une pureté et une intetnsié toutes nouvelles pour le spectre.

J'ai obtenu, par cette disposition, des résultats inespérés, et elle me paraît susceptible de beaucoup d'avenir pour les analyses qui exigent une très-grande pureté spectrale et une grande précision.

Lorsqu'on n'emploie pas de prisme à dispersion, et qu'on se contente de faire tomber l'image du soleil sur la fente de l'instrument, on obtient un spectre où les lignes transversales (parallèles aux raies) sont formées par des rayons qui viennent des différents points d'un diamètre du disque solaire (voir *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 18 mai 1863); c'est une forme d'analyse qui doit être employée quand on veut faire des études comparatives sur la lumière provenant des divers points de la surface du soleil. Je développerai ailleurs les résultats que j'ai déjà obtenus sur ce nouveau sujet.

III. — *Méthodes d'observation.*

La position des raies du spectre a été obtenue par la méthode des micromètres oculaires. Une échelle gravée sur verre, placée au foyer commun de l'objectif et de l'oculaire de la lunette exploratrice, donnait immédiatement la position de toutes les raies de la région spectrale comprise dans le champ. Au moyen de la vis qui agit sur les prismes, on

faisait ensuite passer les raies du spectre jusqu'à ce que la dernière raie notée devînt la première sur l'échelle; on répétait alors les mêmes mesures pour les groupes suivants, qui se trouvaient ainsi liés au premier, et ainsi de suite. Ces déterminations ont été prises avec tout le soin désirable; elles n'ont pas toutefois l'importance qu'on serait tenté de leur attribuer tout d'abord. Le coefficient de dispersion d'un prisme est variable pour les diverses parties du spectre, et dans le passage d'un prisme à un autre, ces parties ne sont pas dilatées ou contractées dans le même rapport; il en résulte que la position des raies varie avec les instruments. Mais heureusement de semblables mesures ne sont pas indispensables pour qu'on puisse retrouver et identifier les lignes d'une carte. En effet, l'examen attentif du spectre solaire dans les grands instruments montre que les diverses raies qui y figurent sont différenciées entre elles par leur intensité, leur largeur, souvent par un aspect particulier; de plus, elles forment presque toujours des groupes distincts, ayant une physionomie qui permet de les retrouver facilement. Ainsi qu'on l'a déjà remarqué, la configuration de ces groupes dans le spectre rappelle celle des constellations dans le ciel étoilé, et il y aura certainement grand avantage à tenir compte de cette analogie quand on s'occupera de la nomenclature des raies du spectre solaire.

Quant aux mesures d'intensité, les procédés photométriques dont on dispose me paraissent, quant à présent, impraticables. Les résultats les plus satisfaisants m'ont été donnés par la comparaison des raies du spectre avec des échelles présentant des lignes de largeurs et d'intensités graduées. Un tire-ligne, dont l'écartement des branches se réglait au moyen d'une vis à tête divisée, permettait d'obtenir une série de lignes de largeurs déterminées; pour reproduire ensuite la même série en teintes graduées, on se servait de liqueurs contenant un principe colorant noir,

dont les quantités, pour un même volume de mélange, croissaient comme les nombres 1, 2, 3,....

Une disposition très-avantageuse consiste à reproduire plusieurs fois, à diverses valeurs, un groupe tellurique tout entier avec ses lignes et ses couleurs. Une semblable échelle permet d'estimer de suite l'intensité de toute une région tellurique; elle met en évidence, de la manière la plus nette, le fait de la variation d'intensité des raies de ces régions, et donne même, d'une manière approximative, la mesure de cette variation. Tels étaient les moyens d'estimer la variation d'intensité des raies du spectre solaire; voici maintenant comment les cartes ont été construites.

Après avoir réglé le spectroscope de manière à obtenir le spectre dans sa plus grande pureté, on notait, pour la portion à étudier, les positions respectives des raies à l'aide du micromètre. On prenait aussi leurs largeurs, leurs intensités au moyen des échelles, en s'attachant surtout à reproduire sur la carte la physionomie exacte des groupes, ce qui donne une très-grande garantie de l'exactitude des valeurs relatives; on passait alors à la région voisine, reliée à la première, comme il a été expliqué. La hauteur du soleil au moment de l'observation était prise au théodolite, ou déduite de l'heure. Les diverses circonstances atmosphériques étaient aussi indiquées, afin de posséder tous les éléments de discussion.

La carte spectrale résultant de ce premier travail était reproduite à l'encre de Chine, puis comparée avec le spectre, retouchée et reproduite de nouveau, jusqu'à ce que le résultat fût jugé satisfaisant.

Malgré tous ces soins, il est bien difficile qu'un travail de cette nature ne présente pas quelques imperfections. Le grand nombre de raies telluriques, leur diversité de valeur, d'aspect, et surtout leur variabilité même pendant l'observation en sont les causes principales.

Pour atténuer les conséquences de ces imperfections, j'ai

jugé indispensable de donner, de ces phénomènes, des représentations variées. On trouvera donc accompagnant ce Mémoire plusieurs cartes relatives aux mêmes régions spectrales. La région CD du spectre, la plus intéressante en raison des beaux groupes telluriques qu'elle renferme, a été reproduite notamment à quatre échelles différentes : avec un petit spectroscope à vision directe, puis avec des spectroscopes à un, à cinq et à neuf prismes.

Ces représentations multipliées ont un autre avantage : elles permettront aux observateurs futurs, quels que soient les instruments qu'ils auront entre les mains, de tirer un parti utile de nos travaux.

IV. — *Résultats, conclusions.*

Le spectre solaire a été l'objet d'études constantes pendant toute la durée de mon voyage en Italie. A Rome, je l'ai suivi pendant près de six mois; il a été observé encore à Turin, Gênes, Pise, Florence et Naples.

Ces études m'ont conduit à la constatation des faits suivants :

1. Les bandes de MM. Brewster et Gladstone sont résolubles en raies fines comparables aux raies solaires proprement dites.

Ces raies, que j'ai nommées *telluriques* (¹), sont plus nombreuses que les raies solaires dans les régions du rouge, de l'orangé et du jaune.

Les régions bleue et violette du spectre solaire s'assombrissent d'une manière plus uniforme. Quand le soleil est près de l'horizon, on y remarque bien quelques bandes, mais celles-ci sont beaucoup plus difficilement résolubles

(¹) J'ai proposé de nommer ces lignes *lignes* ou *raies telluriques* pour rappeler leur origine terrestre et les distinguer des raies solaires proprement dites.

en raies distinctes. Néanmoins, il ne me paraît pas douteux que le phénomène ne soit ici du même ordre que pour les régions moins réfrangibles.

2. Les raies telluriques sont constamment visibles dans le spectre. Quelques raies, il est vrai, semblent disparaître quand le soleil est très-élevé, mais ce n'est là qu'un phénomène apparent qui s'explique facilement. En effet, l'intensité d'une raie tellurique observée à l'horizon est quinze fois plus considérable qu'au méridien. Il en résulte qu'une raie qui, à l'horizon, n'a pas une intensité suffisante, devient invisible vers midi; mais cette invisibilité n'est que relative; elle n'a lieu que pour les raies placées à la limite de la puissance des instruments.

Une des preuves les plus manifestes de la présence, dans le spectre, d'un système de raies d'intensité variable, consiste dans le fait de l'interversion d'intensité que j'ai observé entre des raies solaires et des raies telluriques voisines, fait très-fréquent dans toutes les régions étudiées.

Par exemple, dans le groupe tellurique de D, la ligne ζ (303 à l'échelle; elle se dédouble dans les grands spectroscopes), qui, à midi, est beaucoup plus faible que ses deux voisines solaires (302,8; 304,3), devient au contraire plus foncée que celles-ci vers le coucher.

La ligne (306 à l'échelle) qui, à midi, est beaucoup plus foncée que ses voisines, se trouve au contraire écrasée au coucher ou au lever par les raies telluriques de cette région, notamment celles du groupe η de D.

On pourrait beaucoup multiplier ces exemples.

Ces considérations montrent qu'on ne saurait expliquer l'augmentation d'intensité des raies telluriques le soir et le matin par la diminution de la lumière solaire; car si un effet de ce genre pouvait influer sur l'aspect du spectre, il porterait évidemment d'une manière égale sur les raies très-voisines et ne pourrait produire les interversions en question.

Dans les diverses stations où j'ai étudié, les groupes telluriques se sont offerts avec la même configuration. Ils occupent les mêmes places dans le spectre. Ainsi, sans nier la possibilité de modifications locales, il y a nécessairement, de la part de l'atmosphère terrestre, une action générale et commune.

En résumé, et comme conclusion, les observations précédentes montrent que l'atmosphère terrestre fait naître dans le spectre un système de raies qui lui sont propres, et, sous ce rapport, malgré l'énorme différence des températures, son action est tout à fait comparable à celle que M. Kirchhoff attribue à l'atmoshère solaire.

LÉGENDE POUR LES CARTES.

La *Planche I* qui accompagne cette première Partie du Mémoire contient trois cartes.

La première (*fig.* 1) est une reproduction d'une carte des bandes telluriques du spectre solaire, tirée du Mémoire de MM. Brewster et Gladstone (*Phil. Trans.* 1860). J'ai pensé qu'il y aurait intérêt à placer sous les yeux du lecteur cette carte importante qui forme le point de départ des miennes.

On remarquera que les bandes telluriques se sont offertes aux auteurs sous forme non résolue. Ces bandes sont désignées dans la carte par les lettres grecques.

La seconde carte (*fig.* 2) représente la région CD du spectre, étudiée avec un spectroscope à cinq prismes. Elle offre la résolution en raies fines des bandes de M. Brewster.

Cette carte est double.

La partie supérieure présente le spectre observé vers le passage du soleil au méridien en été, à plus de 60 degrés de hauteur.

La partie inférieure donne le même spectre vers le coucher du soleil (5 degrés de hauteur environ). Cette hauteur

a paru la plus convenable : les raies telluriques s'accusent déjà nettement, et la lumière solaire conserve encore assez d'intensité pour supporter la grande dispersion du spectroscope employé.

Les raies telluriques s'accusent par la différence de leur intensité dans les deux spectres ; les raies solaires proprement dites sont au contraire de même teinte. Les parties ombrées représentent des bandes non encore résolues.

De C à D, on remarque trois régions telluriques importantes.

Une première, près et au delà de C ; on pourrait nommer les raies telluriques de cette région, groupe C. Dans ce groupe se remarquent les sous-groupes α, β, γ, δ, ε, ζ, ..., par ordre d'importance.

La seconde région se trouve située entre C et D, plus près de C ; on pourrait le nommer *groupe* C' : elle renferme les sous-groupes α, β, γ.

La troisième entoure D ; c'est la plus remarquable. α, β, γ, δ, ε sont des sous-groupes qui, dans les petits instruments, apparaissent sous formes de lignes simples. Dans les grands spectroscopes, les raies de ce groupe sont très-nombreuses.

La *fig.* 3 présente la comparaison des spectres du Soleil et de Sirius au méridien et à l'horizon. (*Voir* plus bas : *Des bandes telluriques dans le spectre de Sirius.*)

Nous ferons remarquer, enfin, d'une manière générale, que les parties ombrées du spectre, ou les lignes spectrales de faible intensité, ont dû être reproduites en gravure par de très-fines lignes, visibles seulement à la loupe, et qui ne doivent pas être considérées comme des lignes spectrales distinctes ; celles-ci s'individualisent à la vue simple.

DU SPECTRE DE LA LUNE ET DES ÉTOILES.

Quand il s'agit d'étudier la lumière de la Lune et des étoiles dont l'intensité est incomparablement plus faible que celle du soleil, l'emploi de spectroscopes spéciaux devient nécessaire.

Dans mes études en Italie je me suis servi, pour cet objet, du spectroscope à vision directe que j'ai présenté à l'Académie des Sciences le 6 octobre 1862. Voici la description de cet instrument, extraite des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*.

« Le second instrument est un spectroscope de poche; il est également à vision directe, et forme une très-petite lunette qui peut se replier sur elle-même. Le redressement du faisceau est obtenu au moyen d'un prisme composé, construit sur le principe de celui de M. Amici, qui est formé, comme on sait, d'un prisme central en flint très-dispersif, accolé à deux prismes de crown à sommets opposés et qui redressent le faisceau. Cette ingénieuse disposition a seulement l'inconvénient de ne pas donner une dispersion aussi énergique qu'on pourrait le désirer, à cause de l'action des prismes de crown qui tendent à achromatiser le faisceau. Pour remédier à ce défaut sans augmenter démesurément la longueur de la lunette, j'ai employé deux prismes de flint extra-dispersif à 90 degrés, faisant corps avec trois prismes de crown taillés sous les angles convenables pour procurer le redressement du faisceau. Ce système jouit d'un pouvoir dispersif considérable et conserve au faisceau presque tout son pouvoir lumineux, à cause de la faible valeur des réflexions intérieures. La lunette qui sert à explorer le spectre porte deux objectifs placés à faible distance l'un de l'autre. Cette disposition, qui augmente beaucoup le champ de la lunette, permet d'embrasser le spectre d'un coup d'œil. Enfin, une échelle gravée sur verre

sert à mesurer la position des raies dans les spectres qu'on étudie.

» Avec ce petit instrument, on peut voir le spectre solaire pour ainsi dire en tout temps, car la plus faible lumière diffuse suffit pour l'obtenir. Il devient très-facile de suivre les progrès des bandes obscures que l'atmosphère terrestre fait naître dans le spectre solaire à mesure que cet astre descend sur l'horizon. En substituant ce spectroscope à l'oculaire d'une lunette de quelques pouces d'ouverture, et dirigeant l'instrument sur la lune, on obtient un spectre lunaire dans lequel on peut reconnaître les raies de Fraünhofer, et même quelques bandes atmosphériques terrestres.

» Mais c'est surtout pour l'analyse des flammes que ce petit instrument me paraît appelé à rendre des services. Je citerai comme exemple la flamme d'une bougie, dans laquelle on reconnaît de suite la raie du sodium et celles que donne le gaz oxyde de carbone en brûlant dans l'oxygène.

» J'ai fait anssi construire un modèle plus grand de cet instrument pour les expériences qui exigent une dilatation plus considérable du spectre. J'ajouterai, en terminant, que tous ces instruments sortent des ateliers de M. Hoffmann, qui en a soigné beaucoup la partie optique.

» Un des spectroscopes décrits dans cette Note est mis sous les yeux de l'Académie par M. Babinet. » (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1862, 2e semestre, p. 576.)

Ce spectroscope a donné, avec les lunettes équatoriales des observatoires d'Italie, des spectres stellaires d'une grande beauté, qui l'emportaient de beaucoup sur les spectres obtenus jusqu'alors. Par exemple, les spectres des cartes de M. Donati, les plus récents au moment où je faisais ces études, ne contiennent que quatre à cinq raies généralement, tandis que les mêmes spectres, dans notre instru-

ment, en présentaient de douze à dix-huit, et se montraient beaucoup plus étendus, surtout du côté du rouge.

Lorsqu'il s'agit de la Lune, il n'est point nécessaire de recourir aux grandes lunettes des observatoires; un objectif de quelques pouces d'ouverture suffit. A Rome, j'ai obtenu ainsi un spectre lunaire où j'ai retrouvé toutes les raies solaires que le même instrument montrait dans la journée, et les mesures prises à l'échelle accusaient une concordance parfaite. Je n'ai pu y découvrir aucune bande ou raie nouvelle. L'analyse spectrale paraît donc s'accorder ici avec les indications astronomiques pour refuser à notre satellite une atmosphère de quelque importance. Du reste, pour décider la question d'une manière plus certaine et plus conforme aux principes de la nouvelle analyse, je me propose d'examiner, avec de puissants spectromètres, les rayons solaires qui raseront le globe lunaire à la prochaine éclipse de Soleil ([1]). Je me propose aussi d'étudier à ce point de vue, et par des moyens spéciaux, la lumière qui émane des bords du disque de notre satellite et de la comparer à celle du centre. J'ajouterai que le spectre de la Lune a été étudié aussi lorsque cet astre était fort près de l'horizon, et que j'y ai constaté, comme cela devait être, les mêmes bandes obscures que dans le spectre solaire pris dans les mêmes circonstances. Ce résultat confirme les observations de MM. Brewster et Gladstone.

DES BANDES TELLURIQUES DANS LE SPECTRE DE SIRIUS.

Au point de vue de l'origine des raies particulières du spectre solaire dont nous nous occupons ici, il était extrêmement important de chercher si une lumière différente de celle du Soleil présenterait les mêmes modifications à

([1]) Voyez *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 18 mai 1863.

l'horizon et au méridien. La lumière des étoiles me parut précieuse pour cette recherche, et Sirius, la plus belle étoile du ciel par son éclat, semblait tout à fait indiquée. Cette étoile se prêtait d'autant mieux à l'expérience délicate que j'avais en vue, que son spectre propre ne présente point de bandes ni de lignes fortès dans les régions du rouge et du jaune, où les raies telluriques devaient se montrer.

Le spectre de Sirius a donc été examiné lorsque l'étoile, se dégageant de vapeurs de l'horizon, envoyait une quantité de lumière suffisante pour l'observation. Le moyen d'analyse était celui qui a déjà été décrit dans le journal de l'Observatoire du Collége romain, c'est-à-dire que la fente du spectromètre était placée près du foyer du grand équatorial de Mertz. Une échelle illuminée et projetée sur le champ du spectre permettait de mesurer la position des bandes et de les comparer à celles du spectre solaire observées pendant la journée; j'ai remarqué alors dans le spectre de l'étoile, où les couleurs étaient d'ailleurs très-vives, des bandes obscures qui, d'après les mesures, correspondaient avec celles que le même instrument montrait dans le spectre du Soleil à l'horizon (*Pl. I*, *fig.* 3). La bande tellurique nommée δ dans les cartes publiées par MM. Brewster et Gladstone a été vue notamment dans deux observations différentes. J'ai suivi ensuite l'étoile à mesure qu'elle s'élevait; les bandes telluriques s'évanouissaient peu à peu, et quand l'étoile passait au méridien, son spectre n'en présentait plus de traces sensibles (1). Cette observation confirmait pleinement l'origine terrestre assignée à ces bandes.

---

(1) Il faut bien remarquer qu'il s'agit de bandes et non de raies, parce que l'instrument d'analyse approprié à l'intensité lumineuse de l'étoile ne pouvait résoudre en raies fines ces bandes telluriques. Dans la carte (*fig.* 3), ces bandes sont désignées par les nombres 1, 2, 3. On voit qu'elles sont communes aux spectres du Soleil et de Sirius observés à l'*horizon*. Le spectre solaire ici représenté est celui que donne le petit spectroscope à vision directe.

SUR LA PRÉSENCE DU SODIUM DANS L'ÉTOILE α DE LA CONSTELLATION D'ORION.

Parmi les spectres stellaires que j'ai étudiés à l'Observatoire du Collége romain, le spectre de α d'Orion doit être cité comme un des plus remarquables. Ce spectre présente des lacunes considérables et très-nombreuses, qui se répartissent dans toute son étendue.

J'avais remarqué que la raie située entre le jaune et le vert paraissait occuper la place de la raie D du spectre solaire. Pour vérifier cette conjecture, j'armai le spectroscope d'un prisme à réflexion devant la fente ; le tube qui portait l'instrument fut percé d'une petite ouverture correspondante, et l'on disposa en face une petite lumière donnant la raie du sodium en excès parmi les autres rayons. On avait ainsi deux spectres superposés : celui de l'étoile avec ses raies noires et espaces obscurs, et celui de la petite flamme artificielle avec la raie jaune du sodium, brillant sur le fond du spectre. Or, j'ai pu constater, à plusieurs reprises, une coïncidence parfaite entre la raie D de la flamme et la raie noire de l'étoile. Suivant la théorie de M. Kirchhoff, si l'étoile possède une atmosphère, elle doit compter le sodium au nombre des vapeurs métalliques qu'elle contient. Avant d'affirmer définitivement un fait de cette importance, il est peut-être prudent d'attendre que nous soyons en état de produire des spectres plus dilatés qui permettent de voir la raie D double, ainsi qu'elle est réellement constituée. Dans tous les cas, il y a là une coïncidence bien remarquable, et il m'a paru convenable de signaler un fait qui est sans doute notre premier pas dans l'étude de la constitution chimique de notre nébuleuse.

L'exactitude de cette conclusion a depuis été confirmée par les travaux de MM. Miller et Huggins (1865). Au mo-

ment où je l'ai faite, cette observation constituait un des premiers faits sur l'unité des éléments matériels du système du monde.

TRANSFORMATION EN GLUCOSE DU SUCRE DE CANNE DISSOUS, SOUS L'INFLUENCE DE LA LUMIÈRE;

PAR M. F.-M. RAOULT.

On admet aujourd'hui, qu'à la température ordinaire, une dissolution de sucre de canne, soustraite à l'action des ferments, conserve indéfiniment sa saveur et ses propriétés chimiques : c'est une erreur. J'ai observé à plusieurs reprises qu'une solution de sucre de canne, sans subir la moindre fermentation, peut s'altérer à la longue et se transformer plus ou moins complétement en glucose; et, dans le courant de cette année, j'ai fait une expérience qui prouve que cette transformation a lieu sous l'influence de la lumière. Voici cette expérience.

Le 12 mai dernier, 10 grammes de sucre blanc ont été dissous dans 50 grammes d'eau pure; des volumes égaux de cette solution ont été introduits dans deux tubes de verre blanc et soumis à l'ébullition pendant quelques minutes; après quoi, et avant la rentrée de l'air, les tubes ont été fermés à la lampe. Ces tubes, ainsi préparés, ont été placés, l'un dans un lieu complétement obscur, l'autre dans un endroit éclairé, à côté l'un de l'autre cependant, afin de leur faire éprouver les mêmes variations de température. Cinq mois après, le 20 octobre, j'ai ouvert les tubes; les dissolutions étaient parfaitement transparentes et ne renfermaient aucune végétation microscopique. Celle qui était restée dans l'obscurité ne troublait point le réactif cupro-potassique de M. Barreswil : elle ne contenait donc point de glucose. Au

contraire, la solution sucrée qui avait été exposée à la lumière donnait, avec le même réactif, un abondant précipité rouge; la moitié environ du sucre de canne qu'elle contenait d'abord se trouvait intervertie. Ainsi, *sous l'influence de la lumière, le sucre de canne dissous dans l'eau se transforme lentement en glucose.*

Il résulte de là qu'un sirop peut contenir beaucoup de glucose, lors même que le fabricant n'y a mis que du sucre de canne, et qu'un tel produit ne doit plus être considéré comme nécessairement falsifié.

NOTE SUR LES USAGES DE LA DYNAMITE;

PAR M. BARBE.

La dynamite, inventée par M. A. Nobel, ingénieur suédois, est employée en grandes quantités depuis plusieurs années en Autriche, en Prusse, en Suède, en Norwége, en Belgique, en Angleterre, dans l'Amérique entière et jusqu'en Australie. Ce corps explosif, dont la base est la nitroglycérine, présente l'énergie de cette huile explosible sans en conserver les dangers.

Déjà, depuis plusieurs années, on avait apprécié dans bien des pays la grande puissance de la nitroglycérine et son efficacité dans les cas où la poudre ordinaire est insuffisante, mais on avait dû renoncer à l'employer en grand parce qu'elle détone au moindre choc et que le transport, la manutention et l'emploi en sont très-dangereux.

Malgré le rapide développement de la fabrication de la dynamite et les avantages que l'on retirait de son application au point de vue des travaux de mines, cette nouvelle poudre restait à peu près inconnue en France lorsque éclata

la guerre avec la Prusse. Le Comité scientifique de défense établi à Paris auprès du Ministère de l'Instruction publique approuva en principe l'emploi de la dynamite à la défense de la ville assiégée, et le Comité d'armement ressortissant au Ministère des Travaux publics reçut mission d'établir à Paris une fabrication de poudre Nobel.

A la fin de novembre, deux fabriques fonctionnèrent à Paris, produisant par jour environ 300 kilogrammes de dynamite d'une qualité assez satisfaisante. Pendant les mois de décembre et de janvier, diverses applications militaires furent faites au plateau d'Avron, au Drancy, à Buzenval et en divers autres lieux.

En même temps, le Comité d'étude des moyens de défense siégeant à Tours songeait à se servir de la dynamite. Il chercha à la tirer de l'étranger. Les obstacles créés par l'état de guerre empêchèrent la réussite de ces projets, et ce ne fut qu'en octobre que la Délégation du gouvernement de la défense nationale put créer une fabrique de dynamite en province.

Elle fut construite dans l'extrême midi de la France, sur les bords de la Méditerranée, à Paulille, près de Port-Vendres (Pyrénées-Orientales). Dès la fin de novembre, elle put satisfaire aux besoins de l'armée, et les troupes du génie furent dotées d'un puissant moyen d'action.

Depuis cette époque, la fabrique fonctionne régulièrement; elle est devenue maintenant une entreprise uniquement industrielle. On y prépare environ 15000 kilogrammes de dynamite par mois, pour faire face aux demandes du Ministère de la Guerre et du Commerce. Le poids total des produits fabriqués jusqu'à ce jour dépasse 80000 kilogrammes.

Les exploitants des mines, les entrepreneurs des tunnels et des travaux sous-marins en France, en Italie, en Espagne, en Afrique, sont les consommateurs ordinaires de la fabrique de Paulille. Elle a même fait une expédition au Mexique.

Ces consommateurs trouvent avantage à l'employer par les mêmes motifs qui ont conduit les exploitants et les entrepreneurs des autres pays à en faire l'application. Sa grande vivacité d'action, sa propriété de détoner sous l'eau la rendent particulièrement précieuse dans l'exploitation des roches très-dures ou fissurées, dans les travaux en terrains aquifères.

Plusieurs fois déjà, des chantiers où la roche était trop dure ou trop humide pour être travaillée à la poudre ordinaire, où l'avancement était à des chiffres tellement bas, que le mineur désespérait, ou que la dépense de main-d'œuvre était hors de proportion avec le résultat acquis, ont pu être avantageusement repris à l'aide de la dynamite.

On a eu récemment, dans les travaux du chemin de fer du Midi, confiés à la haute direction de M. Chauvizé, ingénieur en chef à Béziers, un exemple très-frappant de cette supériorité.

Le tunnel de Saint-Xist, sur la ligne en construction de Montpellier à Rodez, fut attaqué, pour aller plus vite, par cinq puits verticaux et à chacune de ses extrémités : ce tunnel est creusé dans le calcaire jurassique dur. La roche devint en peu de temps tellement aquifère, qu'avec l'emploi de la poudre et des méthodes ordinaires, ni les puits, ni les galeries n'avançaient; pendant ce temps, le reste de la ligne se terminait, et l'on pouvait prévoir l'instant où son ouverture serait retardée par l'inachèvement de cet important travail. Alors on adopta l'emploi de la dynamite. Dès que les ouvriers eurent acquis quelque expérience, sous la direction de leurs ingénieurs, les avancements s'élevèrent à $0^m,30$ par jour dans les puits en fonçage, et $1^m,30$ dans les galeries en percement. Dernièrement, par suite de l'encombrement de nos voies ferrées, une livraison considérable de poudre Nobel se fit attendre quelques semaines : on fut réduit à continuer les travaux à la poudre ordinaire. Aussitôt les avancements retombèrent à $0^m,08$ dans le fon-

çage des puits, et 0^{m}, 30 dans le percement des galeries, en y employant le même personnel. Ce fait démontre les importants avantages qu'on pourra retirer désormais dans des cas analogues, et qui profiteront tout à la fois et aux entrepreneurs et à l'État.

L'intéret des sommes dépensées s'ajoute chaque jour au compte de premier établissement : la Compagnie du Midi a donc hâte de terminer son travail. L'intérêt public est engagé aussi, tant à cause de l'utilité du chemin de fer, que par la garantie d'intérêt assurée par l'État sur tout le capital dépensé pour la construction de la ligne.

Dans les tranchées et les tunnels de Cerbère, sur la section de Port-Vendres à la frontière espagnole, à travers les schistes des Albères, l'entrepreneur, sur le vu des résultats des sondages entrepris avant l'adjudication par les ingénieurs de la Compagnie, avait consenti, sur les prix de base de l'adjudication, un rabais considérable. Ayant rencontré des roches plus dures, plus fissurées et d'un travail plus difficile que ne le faisaient penser les sondages, il fut sur le point d'abandonner l'œuvre en demandant des indemnités, lorsque l'emploi de la dynamite lui permit de continuer avec des avancements plus rapides et une économie de main-d'œuvre notable.

C'est surtout par la réduction de la main-d'œuvre que se manifeste l'avantage de la dynamite. Les trous de mine sont d'un calibre plus petit, tout en prenant plus de roche en profondeur. Or on sait que le forage des trous de mine constitue, lorsque la roche est dure, la partie la plus longue du travail. On dépense toujours autant et plus d'argent pour l'achat de la dynamite que pour la quantité de poudre correspondante; mais la main-d'œuvre est assez diminuée pour constituer, en résumé, une diminution de la dépense totale, et surtout pour permettre un plus rapide avancement.

Mais la dynamite, qui coûte deux fois plus cher que la

poudre ordinaire, perd de ses avantages quand la roche n'est pas dure, crevassée ou aquifère. La poudre ordinaire convient mieux dans ces cas, et donne plus d'économie; aussi est-il arrivé, dans les exploitations les plus nombreuses en France, c'est-à-dire dans les roches sèches, moyennement dures ou tendres, que l'on n'a pas obtenu tous les avantages que l'on avait espéré retirer de l'emploi de la dynamite.

C'est donc à tort que quelques personnes ont pu croire que la dynamite remplacerait la poudre de mine. Il n'en est rien, et le contraire est arrivé en Allemagne, où la consommation de la poudre a augmenté depuis que l'on y fabrique de la dynamite. On conçoit, en effet, que, si un exploitant trouve moyen de percer plus vite tel puits ou telle galerie de recherche dont il ne pouvait sortir, ce n'est pas d'ordinaire par des réductions de personnel qu'il songera à réaliser l'économie que la poudre vive lui aura procurée; il conservera, au contraire, ses moyens d'action, si même il ne les développe, et les portera sur les nouveaux chantiers que le travail terminé lui a permis d'ouvrir. Et, si les conditions exceptionnelles de dureté, de fendillement ou d'humidité ne se présentent plus dans ces chantiers, il y consommera de la poudre ordinaire. En fait, c'est ainsi que les choses se passent dans les mines de charbon.

De même, telle mine métallique dédaignée jusqu'ici, par suite de l'insuffisance de nos moyens d'action, sera mise en exploitation, grâce à l'emploi de la dynamite, et arrivera à consommer dans bien des points de son exploitation, des quantités de poudre qui n'auraient jamais été demandées si l'on n'avait pu attaquer le gisement.

On conçoit que cette possibilité de mettre en exploitation des mines inabordables à la poudre, ou de développer plus activement l'aménagement des richesses minérales déjà exploitées, augmentera sûrement la prospérité publique, tant par les prix de main-d'œuvre répandus parmi les mi-

neurs, que par les matières livrées à la consommation et par les impôts levés sur ces nouveaux éléments d'activité industrielle.

Mais on entend quelquefois faire à l'introduction de la dynamite d'autres objections, qu'il importe de réduire aussi à leur juste valeur. On dit, par exemple, que la dynamite, étant à base de nitroglycérine, doit être un produit dangereux à transporter, à conserver et à employer. L'expérience répond à ces craintes. Plus de deux millions de kilogrammes de dynamite ont été mis en magasin, transportés et livrés à la consommation étrangère, sans amener d'accidents. Les chemins de fer autrichiens, suédois, américains et français transportent librement cette poudre et la considèrent comme d'un transport moins dangereux que la poudre ordinaire, qu'une étincelle fait partir.

On avance aussi que, si l'emploi de la dynamite fabriquée est admirable, la production de cette poudre, exigeant d'abord la préparation de la nitroglycérine, doit être fort dangereuse. Cette objection est plus sérieuse que la précédente, parce que, en effet, la fabrication de la nitroglycérine est au moins délicate et ne réussit pas à tout le monde. Elle exige des précautions, un grand discernement dans le choix des matières, des procédés et des appareils. Mais Nobel a établi des fabriques dans presque tous les pays du monde; il a acquis une grande expérience spéciale de cette industrie; ses collaborateurs, hommes instruits et intelligents de tous pays, ont trouvé chaque jour quelque perfectionnement de fabrication, et c'est le plus souvent la nécessité qui a été le stimulant de leurs améliorations. Les fruits de cette expérience ont été et sont encore mis en commun, et l'on admettra bien qu'il y a dans cet ensemble d'efforts un gage précieux de succès.

Et en effet la méthode adoptée pour la fabrication est arrivée aujourd'hui à une certitude, à une régularité qui touchent à la perfection. On possède tout un ensemble de

prescriptions qu'il serait trop long d'énumérer ici, et qui donnent à cette fabrication toute la sécurité que peut avoir la préparation d'une matière explosive, plus de sécurité que n'en présente la fabrication de la poudre ordinaire, qui fait chaque année des victimes dans tous les pays.

Il n'y aurait témérité à fabriquer et à manipuler de la nitroglycérine que si des personnes, d'ailleurs compétentes, mais privées de ces enseignements spéciaux de l'expérience, voulaient entreprendre par leurs seuls moyens cette difficile industrie. Elles auraient nécessairement à recommencer la longue série d'études qu'a coûté la création des méthodes actuelles.

MÉMOIRE SUR LE MÉLANGE DÉTONANT DU NITRATE DE POTASSE ET DE L'ACÉTATE DE SOUDE;

PAR M. HENRI VIOLETTE,

Membre de la Société des Sciences, de l'Agriculture et des Arts de Lille.

Un accident de laboratoire vient de me faire connaître la singulière réaction du nitrate de potasse et de l'acétate de soude, qui, sous l'influence de la chaleur, constituent un mélange détonant avec la violence de la poudre à feu. Voici le fait. A la suite de recherches relatives à une sorte de monographie du salpêtre, j'eus à chauffer modérément, dans une petite fiole, quelques grammes de nitrate de soude et quelques grammes d'acétate de soude, l'un et l'autre préalablement fondus et anhydres. Les deux sels fondirent en un liquide incolore et transparent, puis laissèrent dégager quelques bulles gazeuses; à ce moment une violente explosion, avec lumière et fumée, fit tout disparaître, et les débris de la fiole furent projetés dans le laboratoire, en brisant diverses verreries. J'échappai heureusement aux éclats; mais sourcils et cils furent brûlés et l'œil légère-

ment atteint par la flamme. Une nouvelle combinaison entre les éléments des sels avait eu lieu subitement, combinaison toute gazeuse, avec léger résidu de carbonates alcalins. L'étude expérimentale de ce fait, que je crois nouveau, fait l'objet de ce Mémoire.

Dans une petite capsule en platine je fonds, à une douce chaleur, 1 gramme de nitrate de potasse; ce sel fondu, j'y ajoute 1 gramme d'acétate de soude préalablement fondu : celui-ci fond rapidement. A la chaleur de 300 degrés environ, maintenue constante, le liquide fondu reste fluide, transparent, sans altération, aussi longtemps que la température reste constante; mais si celle-ci est poussée un peu au delà, vers 350 degrés, une légère ébullition se manifeste, et à l'instant l'explosion a lieu, avec bruit, lumière, fumée, absolument comme il arrive dans la déflagration de la poudre à feu. La capsule ne contient plus qu'un très-léger résidu de carbonates alcalins.

Si, pendant que les deux sels sont maintenus en fusion tranquille, en modérant convenablement la température à 300 degrés, on plonge dans le liquide un petit corps en ignition sans flamme, l'extrémité d'une allumette de bois ou celle d'un fil de coton, l'explosion a lieu aussitôt.

Si, lorsque les sels sont suffisamment fondus, on les coule sur un corps froid, on obtient, après refroidissement, une substance blanche, dure, cassante, assez hygrométrique. Elle est plus fusible que le nitrate de potasse. Étant fondue, elle détone violemment comme la poudre, ainsi que je l'ai dit plus haut. A l'état solide elle ne brûle pas au contact d'un corps en ignition; toutefois, concassée en grains fins et mise dans un petit cornet en fort papier, avec étoupille ordinaire placée au centre, si l'on met le feu à l'étoupille, le tout s'enflamme en fusant violemment avec bruit et vive lumière; il est évident que la déflagration n'a lieu qu'autant que les parties fondent successivement par la chaleur développée.

La propriété explosive du mélange de nitrate de potasse et d'acétate n'a lieu que lorsque ces sels sont en proportions convenables. J'ai trouvé, par expérience, que les mélanges explosifs étaient compris depuis 100 parties de nitrate et 100 parties d'acétate, jusqu'à 100 parties de nitrate et 50 parties d'acétate.

Le mélange le plus violent, le plus explosif, est de :

Nitrate de potasse fondu.......	100 parties.
Acétate de soude fondu........	100 »

C'est une véritable poudre à feu pour la violence et l'instantanéité de l'explosion.

Si le nitrate est en excès, la déflagration n'a pas lieu; c'est une fusée partielle et de courte durée ; si l'acétate domine, le mélange prend feu et brûle lentement comme du bois léger.

Le mélange de nitrate de soude et d'acétate de potasse a les mêmes propriétés explosives, mais il est plus hygrométrique. J'ai toujours opéré avec du nitrate et de l'acétate préalablement fondus; je prépare l'acétate de soude en précipitant l'acétate de plomb par le carbonate de soude.

Le mélange de nitrate de potasse avec quelques autres acétates (ceux de cuivre, de baryte), ne m'a pas donné de produit explosif.

Le fait chimique de l'explosibilité du mélange de nitrate d'acétate de soude et de potasse étant maintenant connu et acquis à la science, que faire de ce nouveau produit? J'ai fait à ce sujet quelques recherches expérimentales que je vais exposer; mais ces essais ne font que tracer la voie nouvelle dans laquelle on pourra peut-être utilement s'engager.

1° Si l'on coule en plaque le mélange de nitrate et d'acétate, si l'on broie ce mélange, soit en menus grains, soit en fine poussière, la déflagration n'a pas lieu au contact d'un fer rouge ou d'un corps en ignition; mais si l'on place

une étoupille au centre de ce mélange mis dans un petit récipient, et si l'on met le feu, la déflagration a lieu successivement, lentement, avec une vive lumière.

Si l'on a ajouté au susdit mélange $\frac{1}{10}$ de soufre, la déflagration est plus vive, plus active, plus lumineuse.

2° Si, au lieu de fondre en plaques le mélange de nitrate et d'acétate, on se contente de broyer finement ensemble ces deux sels, de manière à en faire un mélange bien homogène, la déflagration a lieu dans les mêmes circonstances que dans l'expérience précédente; elle sera d'autant plus semblable et d'autant plus vive que le mélange aura été plus intimement fait, à l'aide d'un broiement prolongé. La fusion préalable des sels mélangés n'est donc pas nécessaire pour obtenir une vive déflagration.

Ce dernier essai, qui dispense de la fusion préalable, donne plus de facilité à la fabrication. Il semble que ce mélange pourrait être essayé dans les artifices, projectiles creux incendiaires, mines, dans les cas où une déflagration lente a des avantages.

3° On a préparé deux échantillons de poudre, l'un composé de 75 salpêtre, 12,50 soufre et 12,50 charbon, l'autre de 75 salpêtre, 12,50 soufre et 25 d'acétate de soude fondu; la préparation a été la même, afin de permettre la comparaison, savoir : broiement très-fin des matières dans le mortier, humectation convenable pour granulation, rotation prolongée dans une fiole, tamisage et séchage à 100 degrés. Ces deux poudres, l'une noire, l'autre blanche, ont été mises en feu avec étoupille; de part et d'autre la déflagration a été vive, complète, lumineuse, avec plus de vivacité toutefois pour la poudre blanche. La poudre noire a projeté çà et là, pendant la déflagration, des molécules de charbon en ignition, comme cela a lieu ordinairement dans les poudres inférieures; la poudre blanche a vivement fusé et brûlé sans projection de parcelles charbonnées. Il serait intéressant de poursuivre ces recherches en cherchant à

déterminer expérimentalement le dosage le plus propre pour l'emploi que l'on a en vue.

4° On a essayé, dans les essais suivants, le mélange du composé *nitrate* et *acétate* avec la poudre à feu ordinaire.

On a concassé en grains fins le mélange fondu de nitrate et acétate de soude. Ce grain, légèrement humecté, a été mis dans un grand flacon avec du poussier de mine et soumis à une longue rotation; la poudre a enrobé le grain blanc central; il est résulté un grain rond, noir, qui a été séché à 100 degrés. Cette poudre, au contact d'un fer rouge, a brûlé avec une vive déflagration. Comme le grain blanc est hygrométrique, ce mode de fabrication pourrait modérer ou conjurer l'effet de l'hygrométricité; il aurait encore l'avantage de se prêter au mode ordinaire de fabrication du grain rond dans les poudreries. On pourrait remplacer le grain blanc fondu par un grain provenant du mélange intime de nitrate et acétate pulvérisé et aggloméré. C'est à l'expérience à démontrer si ce genre de poudre a quelque avantage dans certaines applications pyrognostiques, soit comme artifice, soit comme force expansive et relativement lente, mais utile, dans les mines; elle semble plus propre à ces emplois que dans les armes à feu. Ce n'est là qu'une supposition à confirmer par l'expérience.

5° Le grain de poudre blanche, préparé comme ci-dessus, a été mêlé, à parties égales, avec du grain de poudre noire ordinaire. Au contact d'un fer rouge la déflagration a été vive, la combustion de l'une et l'autre poudre complète, en laissant un résidu. On devait prévoir, en effet, que la chaleur développée par la combustion de la poudre noire devait déterminer celle de la poudre blanche.

Là se terminent mes expériences, qui, d'une part, font connaître un nouveau mélange détonant, nitrate et acétate de potasse ou de soude, dont se devront garder les chimistes, et, d'autre part, les emplois ou applications possibles de ce composé explosif.

MÉMOIRE PRÉSENTÉ A LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT, POUR LE CONCOURS OUVERT SUR LA FABRICATION INDUSTRIELLE PERFECTIONNÉE DU VINAIGRE DE VIN;

Par M. BRETON-LAUGIER,
Fabricant à Orléans

(EXTRAIT.)

Depuis longtemps la ville d'Orléans s'est acquis une réputation méritée, pour la qualité de ses vinaigres de vin. Si cette qualité tient d'abord à la nature des vins employés, il faut aussi reconnaître que, chez les fabricants d'Orléans, il y a eu toujours émulation pour produire la meilleure qualité. Excluant les vins de pressurage de lies, on n'emploie que les vins de soutirage parfaitement clairs. On tient tellement à la limpidité la plus complète, qu'après soutirage, le vin est encore soumis à une sorte de filtration dans des cuves remplies à moitié de copeaux de hêtre. Il est vrai qu'on a attribué aux copeaux de hêtre une propriété particulière, celle de donner au vin une aptitude plus grande à l'acétification. Cette propriété n'est pas bien démontrée. Le résultat sérieux, c'est le filtrage; et en effet, le vin le plus clair, le plus sec, est celui qui s'acétifie le mieux. Il résulte du bon choix des vins et des précautions prises pour en séparer tout ce qui est dépôt, une saveur plus agréable, une plus grande finesse de goût dans le vinaigre, et en outre, une plus grande régularité dans la fabrication.

Le fabricant d'Orléans sait depuis longtemps qu'il faut, pour réussir dans la fabrication du vinaigre, un vin contenant une certaine proportion d'alcool, et que la richesse acétique du vinaigre est proportionnée à la quantité d'alcool contenue dans le vin. L'alambic Salleron est venu lui four-

nir un guide suffisant, avec lequel il peut, en quelques instants, déterminer la richesse alcoolique des vins.

Le dépôt qu'on appelle la *mère de vinaigre*, regardé comme indispensable à la fabrication, peut devenir nuisible par son accumulation ; il se décompose, et la fermentation putride se manifeste. La perte est alors très-considérable.

Un préjugé avait fait regarder les anguillules qui envahissent souvent le liquide, comme favorables à la fabrication ; elles sont essentiellement nuisibles.

Comment prévenir les accidents de fabrication, ou y porter remède ?

Tout ce qu'on faisait, naguères, était livré au hasard. Si on réussissait ; si quelques procédés doivent être conservés, dont on explique maintenant l'effet, il n'en est pas moins vrai qu'on n'avait pas de règle de conduite, tant qu'on ignorait la vraie nature du phénomène de l'acétification.

M. Pasteur nous a révélé le rôle du *mycoderma aceti* ; j'ai pu, dès lors, conduire les mères de vinaigre du procédé orléanais avec une régularité parfaite ; et je n'ai plus vu d'accidents se produire.

M. Pasteur, par l'explication du phénomène de l'acétification, a rendu aux fabricants de vinaigre un service immense. S'ils n'en ont pas tous profité, c'est parce que l'esprit de routine est difficile à détruire, et parce que l'industrie du fabricant de vinaigre s'est trouvée le plus souvent dans les mains de modestes ouvriers, étrangers aux connaissances les plus élémentaires des sciences physiques ou chimiques.

M. Pasteur a décrit le système orléanais, dans la conférence qu'il a faite à Orléans, le 11 novembre 1867, dans les termes suivants :

« Rien de plus simple que la disposition d'une vinaigrerie d'Orléans. Elle consiste essentiellement dans des rangées de tonnaux superposés, portant sur le fond vertical antérieur, une ouverture circulaire de quelques centimètres

de diamètre, et un trou plus petit voisin dit *fausset*, pour la sortie ou la rentrée de l'air, quand la grande ouverture est bouchée par l'entonnoir, à l'aide duquel on introduit le vin, ou par le siphon qui sert à retirer le vinaigre. Les tonneaux sont de la capacité de 230 litres, pleins à moitié. Le travail de la main-d'œuvre consiste à entretenir dans la vinaigrerie une température convenable, et à retirer tous les huit jours environ 8 ou 10 litres de vinaigre, que l'on remplace par 8 ou 10 litres de vin.

» La mise en train d'une mère, c'est-à-dire d'un tonneau nouveau, est toujours fort longue. Voici un aperçu du travail qu'elle nécessite. On introduit, en premier lieu, dans le tonneau, 100 litres de très-bon vinaigre, bien limpide, puis 2 litres de vin. Huit jours après, on rajoute 3 litres de vin, encore huit jours après 4 ou 5 litres, plus ou moins, et ainsi de suite jusqu'à ce que le tonneau contienne environ 180 à 200 litres; on tire alors pour la première fois du vinaigre, de façon à ramener le volume du liquide dans le tonneau, à 100 litres environ. C'est à partir de ce moment que la mère travaille, et que l'on peut tirer tous les huit jours 10 litres de vinaigre et rajouter 10 litres de vin : c'est le maximum de travail d'un tonneau en huit jours.

» Souvent il arrive que les tonneaux fonctionnent mal, et qu'il est nécessaire de diminuer leur production.

» En résumé, un tonneau mère, de nouvelle mise en train, ne marche bien qu'au bout de deux ou trois mois, c'est-à-dire qu'il ne faut pas moins de temps avant qu'une vinaigrerie nouvellement installée puisse commencer à livrer du vinaigre au commerce. »

Ce système présente, on le voit, des inconvénients très-sérieux :

1° Il faut de trois à quatre mois (plus de temps même que ne le dit M. Pasteur) pour constituer ce qu'on appelle une mère;

2° Il faut nourrir cette mère, en lui donnant du vin à

convertir en vinaigre régulièrement tous les huit jours, sous peine de la voir s'éteindre. De là, cet inconvénient d'être obligé de fabriquer, *même lorsque la fabrication est onéreuse;*

3° Pour reconstituer la mère, il faut recommencer comme en cas de constitution nouvelle, ce qui demande de trois à quatre mois;

4° Une mère de vinaigre ne peut pas se transporter d'un lieu dans un autre, et même, dans le même local, d'une place à une autre.

Le système de M. Pasteur, que je pratique, est beaucoup plus simple que le procédé orléanais. J'ai supprimé complétement ce qu'on appelle les mères de vinaigre.

Les appareils consistent dans des cuves placées dans une étuve, dont la température peut être portée à 20 ou 25 degrés centigrades au moyen de tuyaux de vapeur.

Les cuves n'ont rien de spécial quant à leur forme. Elles ont été faites pour les besoins du local dans lequel j'opère.

Je me suis attaché à utiliser le plus possible le local, et j'ai occupé les angles de l'appartement avec de simples baquets.

Dans ces cuves, je fais un mélange de vinaigre déjà formé avec du vin. Je sème à la surface la plante ouvrière de la fabrication. A cet effet, je prélève un peu du voile mycodermique sur un liquide qui en est recouvert, et je le transporte à la surface du nouveau liquide à acétifier, au moyen de la spatule de bois sur laquelle je l'ai recueilli.

Les matières grasses du mycoderme s'opposant à ce qu'il soit facilement mouillé, il s'étale à la surface du liquide, sans tomber au fond.

Le voile s'étend, et en quarante-huit heures toute la surface du liquide en est recouverte.

La mise en fabrication commence avec le développement de la plante.

Il y a bientôt grand dégagement de chaleur.

Je n'ai rien à dire du fait chimique qui se produit ; je renvoie aux Mémoires publiés par M. Pasteur. Ce que je puis affirmer, c'est que tous les faits avancés par lui sont justifiés dans ma fabrique par des résultats réguliers.

Au bout de neuf à dix jours (quelquefois huit, seulement), tout le vin est converti en vinaigre, et sur 100 litres de vin mis en fabrication, je retire 95 litres de vinaigre.

Dès que la conversion est terminée, le vinaigre se refroidit. Je puis alors le retirer de la cuve, je le fais arriver dans des tonneaux où je le colle pour le livrer clair à la consommation.

Après avoir vidé la cuve, on la nettoie de toutes les membranes du mycoderme, elle reçoit un nouveau mélange de vinaigre et de vin, on sème à nouveau le mycoderme, et les faits se passant dans une deuxième opération comme dans la première, les opérations se succèdent sans interruption avec une très-grande régularité.

M. Pasteur a signalé un accident ultérieur : le vinaigre se trouble et s'affaiblit souvent, soit dans les vases des commerçants en gros, soit chez les épiciers ; il finit même par tomber en putréfaction dans certaines circonstances.

M. Pasteur attribue ces accidents à la présence même du mycoderme qui peut rester dans le vinaigre.

D'après ses conseils, je chauffe le vinaigre, dans le but de détruire les germes du mycoderme, de même que par le chauffage des vins on détruit le germe des maladies de ce liquide.

J'en obtiens des résultats incontestables et très-satisfaisants :

Le vinaigre, non-seulement s'éclaircit plus facilement, mais il se conserve mieux.

Je n'oserais pas avancer que, dans ces conditions, le vi-

naigre soit devenu absolument inaltérable. Je constate seulement une grande amélioration.

Je me sers provisoirement, pour le chauffage, de l'appareil Rossignol, où le liquide à chauffer est en contact avec une surface de cuivre étamé. Cet étamage, quelque bien fait qu'il soit, dure peu de temps, et est attaqué par le vinaigre. Il est à souhaiter qu'on fasse connaître quelque appareil plus approprié à nos besoins.

Les avantages du système de M. Pasteur, tel que je l'ai mis en pratique, sont faciles à saisir :

1° La mise en marche est immédiate; je puis avoir les premiers produits au bout de dix jours, et les livrer à la consommation au bout de douze à quinze jours.

2° Dans le système orléanais, l'emploi des vins secondaires, compromet la mère et tout le vinaigre qui la compose, c'est-à-dire l'élément même de la production.

Dans le système que je pratique, je fais suivant les besoins, des vinaigres à fort ou à faible degré, et cela sans compromettre ma production ultérieure.

3° Dans le système orléanais, il faut une très-grande quantité de vinaigre, pour produire une petite quantité de vinaigre.

En effet, une mère de 100 litres produit en sept jours, c'est-à-dire en une semaine, environ 9 litres de vinaigre.

Dans le nouveau système de ma fabrique, 100 litres de vinaigre produisent en dix jours 95 litres de vinaigre, soit par jour 9 $\frac{1}{2}$ litres, soit par sept jours 66 litres, c'est-à-dire que je produis sept fois plus de vinaigre qu'autrefois, avec la même quantité de vinaigre comme élément de fabrication.

4° De cette comparaison, il résulte que, par le nouveau système, le capital immobilisé sera sept fois moindre que dans le système orléanais.

5° Il en résulte encore que les locaux nécessaires seront sept fois moins étendus que dans le système orléanais, pour une même production.

6° Que la dépense de chauffage sera sept fois moindre.

7° Enfin, tandis que le système orléanais ne permet pas de s'arrêter, même lorsque la fabrication est onéreuse, avec le nouveau système, je puis restreindre ou augmenter la fabrication, suivant les besoins de la consommation et les demandes de la clientèle.

SUR LA NAPHTAZARINE;

PAR M. C. LIEBERMANN [1].

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

On sait qu'en traitant la dinitronaphtaline $C^{10}H^6(AzO^2)^2$ par le zinc et l'acide sulfurique à 200 degrés, M. Roussin a obtenu, en 1861, une matière colorante qu'il avait regardée comme identique avec l'alizarine. Cette identité ne s'est pas confirmée. Toutefois les deux corps sont analogues, et c'est pour marquer cette analogie d'une part, et de l'autre l'origine de la matière colorante dont il s'agit, que M. E. Kopp a proposé de nommer celle-ci *naphtazarine*.

Pour préparer la naphtazarine on suit le procédé de M. Roussin, en employant les proportions indiquées ci-après. Dans une capsule de porcelaine contenant 2 litres, on chauffe au bain de sable à 200 degrés, 400 grammes d'acide sulfurique concentré additionné de 40 grammes d'acide fumant, et l'on y ajoute, par portions de 5 grammes, 40 grammes de dinitronaphtaline, et, peu à peu, 10 à 15 grammes de zinc. La température ne doit dépasser que de quelques degrés 200 degrés, et ne doit pas être inférieure à 195 degrés. La réaction est accompagnée d'une vive effervescence; elle est terminée dès qu'une portion de la liqueur se dissout dans l'eau bouillante avec une couleur violette, et laisse déposer,

---

[1] *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. III, p. 905; 1870, n° 17.

après filtration, des flocons mucilagineux de matière colorante. On fait bouillir alors le tout avec 1600 grammes d'eau, et l'on filtre la liqueur bouillante pour la séparer d'une substance noire, qui donne une nouvelle quantité de matière colorante lorsqu'on l'épuise de nouveau par l'eau bouillante. La liqueur filtrée laisse déposer la matière colorante sous forme de gelée. Après l'avoir lavée, on la sèche et on la sublime dans un creuset de porcelaine. Une partie du produit se charbonne.

La naphtazarine ainsi préparée se présente en petits cristaux rouge-brun, lorsqu'elle a été sublimée à une basse température. Obtenue à une température un peu plus élevée, elle forme de longues aiguilles qui traversent tout le creuset et qui présentent des reflets métalliques d'un vert vif. Ces cristaux se réunissent souvent en groupes penniformes.

Dans beaucoup de réactions, dans ses précipités colorés, dans la manière dont elle teint les étoffes mordancées, la naphtazarine montre une certaine analogie avec l'alizarine; toutefois les couleurs sont très-différentes, surtout en ce qui concerne la matière colorante sublimée elle-même. Avec l'eau de baryte et l'eau de chaux, on obtient de beaux précipités bleu violet. L'alumine donne une laque cramoisie; le sous-acétate de plomb, un précipité bleu; le chlorure ferrique un précipité noir. L'ammoniaque dissout la naphtazarine en formant une liqueur bleu céleste, qui prend peu à peu une teinte d'un rouge violacé. L'acide sulfurique donne à froid une solution d'un rouge de fuchsine, d'où l'eau précipite des flocons rouges. La naphtazarine est peu soluble dans l'eau bouillante. Elle se dissout plus facilement dans l'alcool en formant une solution rouge, d'où elle se dépose à l'état cristallin.

Les analyses de la naphtazarine ont conduit à la formule $C^{10}H^6O^4$, d'après laquelle ce corps est la dioxynaphtoquinone :

$$C^{10}H^4 \left\{ \begin{array}{l} (OH)^2 \\ (O^2)'' \end{array} \right.$$

D'après M. Persoz, le corps découvert par M. Roussin, ou un corps très-analogue, se forme lorsqu'on chauffe la dinitronaphtaline avec de l'acide sulfurique seul; mais la température de la réaction est plus élevée. Il en résulte que l'acide sulfurique est capable d'éliminer les groupes nitrés AzO^2 à une température

élevée, tandis que, inversement, l'acide nitrique élimine les restes sulfuriques SO^3H, dans la préparation de l'acide picrique avec l'acide phénylsulfureux, ou dans celle du dinitronaphtol, au moyen de l'acide naphtylsulfureux.

L'addition du zinc a pour effet de rendre plus facile la réduction, et par conséquent, l'élimination. Toutefois, la faible proportion du zinc employé laisse supposer que la réduction dont il s'agit ne va pas jusqu'à la formation d'un groupe amidé ou imidé, mais qu'elle s'arrête à celle de groupes nitrosés AzO.

D'après cette interprétation, on peut rendre compte de deux circonstances, en apparence contradictoires, qui se présentent dans la formation de la naphtazarine, savoir, qu'indépendamment de la reduction des deux groupes AzO^2 de la dinitronaphtaline, on constate une oxydation en vertu de laquelle 2 atomes d'hydrogène du noyau naphtalique sont convertis en hydroxyles.

SUR LA NAPHTAZARINE;

PAR MM. A.-A. DE AGUIAR ET AL.-G. BAYER [1].

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

On sait qu'il existe deux modifications de la dinitronaphtaline. Les auteurs se sont proposés de rechercher si la naphtazarine dérive de la modification α ou de la modification β, qui ont été obtenues l'une et l'autre à l'état de pureté parfaite.

Il résulte de leurs expériences que c'est l'α-dinitronaphtaline, (point de fusion, 214 degrés), qui donne naissance à la naphtazarine. On a suivi, pour faire cette préparation, les indications de MM. Roussin et Liebermann (*vior* l'article précédent).

En laissant de côté le zinc, on obtient le même résultat; seulement la réaction exige un temps plus considérable; mais l'assertion de M. Persoz, que dans ces conditions la réaction s'accomplit à une température plus élevée, n'a pas été confirmée par les

(1) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. IV, p. 251.

auteurs. Il se dégage un gaz qui est probablement de l'azote. Les auteurs font remarquer que la naphtazarine est de la dinitronaphtaline moins de l'azote :

$$\underbrace{C^{10}H^{6}(AzO^{2})^{2}}_{\text{Dinitronaphtaline.}} - Az^{2} = \underbrace{C^{10}H^{4}(OH)^{2}O^{2}}_{\text{Naphtazarine.}}.$$

Ils feront prochainement une Communication sur la matière colorante dérivée de la β-dinitronaphtaline.

SUR LA SYNTHÈSE DE PICOLINE;

PAR M. A. BAEYER (1).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Lorsqu'on soumet l'acroléine-ammoniaque à la distillation, on recueille une eau ammoniacale et un produit oléagineux basique. M. Claus, qui s'est occupé, il y a quelque temps, des produits de la distillation sèche de l'acroléine-ammoniaque, a constaté que le chloroplatinate de cette base possède la composition du chloroplatinate de picoline $C^6H^7Az, HCl, PtCl^2$ (2), mais que la base elle-même s'éloigne de la picoline par ses propriétés. Or M. Baeyer a trouvé que le produit aqueux de la distillation, qui n'a pas été examiné par M. Claus, renferme de la picoline en abondance. Il suffit de traiter ce liquide par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, et ensuite par un excès de potasse pour voir surnager de la picoline. Le produit ainsi obtenu possède exactement les propriétés de la picoline que M. Anderson a retirée de l'huile animale de Dippel ou du goudron de houille. Il est doué de la même odeur caractéristique. Il n'est attaqué ni par l'acide chromique ni par l'acide azotique fumant et se dissout dans l'eau. Son sel de platine possède la composition $C^6H^7Az, HCl, PtCl^2$, et se convertit par l'ébullition dans les sels des bases platiniques décrites par

(1) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. II, p. 355; 1869.

(2) $Pt = 98,7$.

M. Anderson. Il est probable, d'après cela, que le corps oléagineux étudié par M. Claus est un produit de condensation de la picoline, analogue à la parapicoline.

Il est maintenant facile d'expliquer la formation de la picoline par la distillation des matières animales. La graisse que celles-ci contiennent donne de l'acroléine, laquelle se convertit en picoline sous l'influence de l'ammoniaque et d'une température élevée. L'équation suivante représente la formation de la picoline, par l'action de l'ammoniaque sur l'acroléine :

$$\underbrace{2C^3H^4O}_{\text{Acroléine.}} + AzH^3 = \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{Picoline.}} + H^2O.$$

Quant à l'acroléine-ammoniaque, elle est, d'après MM. Hübner, Geuther et Claus, un produit intermédiaire formé par l'addition des éléments de deux molécules d'acroléine et d'une molécule d'ammoniaque, avec élimination d'une molécule d'eau. D'après cela, la formation de la picoline s'accomplirait par deux réactions successives, qui sont représentées par les équations suivantes :

$$\underbrace{2C^3H^4O}_{\text{Acroléine.}} + AzH^3 = \underbrace{C^6H^9AzO}_{\text{Acroléine-ammoniaque.}} + H^2O,$$

$$\underbrace{C^6H^9AzO}_{\text{Acroléine-ammoniaque.}} = \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{Picoline.}} + H^2O.$$

SUR LES BASES DE LA SÉRIE DE LA PICOLINE;

PAR M. A. BAEYER [1].

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Les expériences de l'auteur permettent d'interpréter l'isomérie de la picoline et de l'aniline C^6H^7Az.

Il a obtenu, en effet, la picoline, non-seulement par l'action

[1] *Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft*, t. II, p. 398; 1869.

de la chaleur sur l'acroléine-ammoniaque (*voir* la note précédente), mais encore en chauffant fortement le tribromure d'allyle avec une solution alcoolique d'ammoniaque. Cette dernière réaction, déjà étudiée par M. Maxwell Simpson, s'accomplit en deux phases; la première donne naissance à la dibromallylamine observée par M. Maxwell Simpson, la seconde à la picoline :

$$\underbrace{2C^3H^5Br^3}_{\text{Tribromure d'allyle.}} + AzH^3 = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^3H^4Br)^2 \\ H\end{matrix}\right\}}_{\text{Dibromallylamine.}} Az + 4HBr$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^3H^4Br)^2 \\ H\end{matrix}\right\}}_{\text{Dibromallylamine.}} Az = 2HBr + \underbrace{(C^6H^7)Az}_{\text{Picoline.}},$$

L'auteur exprime la constitution de la picoline par la formule

$$Az\begin{matrix}\diagup C^3H^4 \diagdown \\ \diagdown C^3H^3 \diagup\end{matrix}$$

On sait que la collidine est un homologue de la picoline. Elle est peut-être identique avec l'aldéhydine, base que MM. Baeyer et Ador ont obtenue récemment avec l'aldéhyde. Ce qu'il y avait de plus frappant dans la formation de l'aldéhydine, c'est que ce corps renferme 8 atomes de carbone; mais cette circonstance est éclaircie maintenant par la belle découverte de M. Kekulé (*voir* p. 326), concernant l'identité de l'acraldéhyde avec l'aldéhyde crotonique. Il est évident que, dans la formation de l'aldéhydine, 2 molécules d'aldéhyde s'unissent d'abord pour former de l'aldéhyde crotonique; celle-ci donne ensuite, avec l'ammoniaque, une base qui a été étudiée par divers chimistes, et dernièrement par M. Schiff, sous le nom d'*oxytétraldine*. L'aldéhyde crotonique se comporte, dans cette circonstance, comme son homologue l'acroléine :

$$\underbrace{2C^3H^4O}_{\text{Acroléine.}} + AzH^3 = \underbrace{C^6H^9AzO}_{\text{Acroléine-ammoniaque.}} + H^2O.$$

$$\underbrace{2C^4H^6O}_{\text{Aldéhyde crotonique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^8H^{13}AzO}_{\text{Oxytétraldine.}} + H^2O.$$

Les bases oxygénées qui prennent naissance dans ces réactions diffèrent beaucoup de l'aldéhyde-ammoniaque et forment une classe particulière de composés basiques qu'on pourrait appeler, d'après M. Schiff, *oxaldines*. Par l'action de la chaleur, elles perdent de l'eau et donnent les bases de la série de la picoline :

$$\underbrace{C^6H^9AzO}_{\text{Acroléine-ammoniaque.}} = \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{Picoline.}} + H^2O,$$

$$\underbrace{C^8H^{13}AzO}_{\text{Oxytétraldine.}} = \underbrace{C^8H^{11}Az}_{\text{Collidine (aldéhydine).}} + H^2O.$$

L'aldéhydine doit donc être envisagée, d'après ce mode de formation, comme un homologue de la picoline. Elle est d'apparence oléagineuse, insoluble dans l'eau, et son odeur est analogue à celle de la picoline, mais plus agréable.

Elle forme, avec les acides, des sels difficilement cristallisables. Elle bout de 178 à 180 degrés. Elle n'est pas altérée par l'ébullition avec l'acide nitrique; chauffée avec un excès d'acide sulfurique concentré, elle brunit lentement. Son chlorhydrate cristallise en aiguilles déliquescentes; le chloroplatinate forme de gros cristaux. Toutes ces propriétés sont exactement celles de la collidine, dont le point d'ébullition est indiqué à 179 degrés. La seule différence que l'auteur mentionne résiderait dans l'action des chlorhydrates des deux bases sur le chlorure mercurique.

Le chlorhydrate de collidine, dit-on, donne avec la solution de sublimé corrosif un précipité volumineux, tandis que le chlorhydrate d'aldéhydine n'y forme qu'un trouble passager. L'auteur, n'ayant pas eu de collidine à sa disposition, laisse provisoirement indécise la question de l'identité des deux bases. Il émet l'idée qu'elles pourraient présenter un cas d'isomérie analogue à celui que l'on constate entre l'éthylbenzine et la diméthylbenzine. L'auteur propose d'appeler provisoirement l'aldéhydine *aldéhyde-collidine*. Il appelle l'attention sur ce fait que la quinoléine du goudron de houille n'est pas identique avec celle qui dérive de la cinchonine. En ce qui concerne sa constitution, la picoline se rapproche beaucoup de la quinoléine. Elle donne, dans les mêmes

circonstances que cette dernière base, une matière colorante analogue à la fuchsine. Malheureusement le rouge de picoline est aussi peu stable que le bleu de quinoléine.

SUR LES PRODUITS DE CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE, TRANSFORMATION DE L'ALDÉHYDE EN ALDÉHYDE CROTONIQUE;

PAR M. A. KEKULÉ [1].

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Les recherches dont les premiers résultats sont consignés dans cette Note ont été entreprises dans le but de fixer, par l'expérience, le mode de liaison des atomes de carbone dans la benzine [2]. La structure atomique de ce corps serait fixée, en effet, d'une manière définitive, si l'on réussissait à faire la synthèse de la benzine, de façon à ne laisser aucun doute sur le mode de liaison des atomes de carbone. Que l'on suppose, par exemple, que 3 molécules d'aldéhyde se condensent en une seule, avec perte d'une molécule d'eau, et que le corps ainsi obtenu, $C^6H^{10}O^2$, dont M. Baeyer croit avoir observé la formation, puisse être converti en benzine par élimination de $2H^2O$, un tel mode de formation ruinerait l'hypothèse bien connue de la liaison des atomes de carbone rivés alternativement par une ou deux atomicités, et rendrait au contraire probable cette autre hypothèse que chaque atome de carbone attire 3 autres atomes. En effet, la formation du corps $C^6H^{10}O^2$ avec 3 molécules d'aldéhyde ne peut avoir lieu que par la combinaison de l'atome d'oxygène d'une des molécules avec 2 atomes d'hydrogène provenant de chacune des deux autres molécules. L'atome de carbone, qui a perdu O, se lie donc avec les 2 atomes de carbone, qui ont perdu chacun H, car il faut bien que la condensation se fasse de telle sorte, que les atomes de carbone se lient précisément par les affinités qu'ils ont per-

(1) *Berichte der Deutschen Chem. Gesellschafft zu Berlin*, t. II, p. 365; 1869.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VIII, p. 158.

dues. En conséquence, si nous mettons entre parenthèses les éléments éliminés sous forme d'eau, nous pourrons représenter, par les formules suivantes, la réaction dont il s'agit :

$$\underbrace{\left.\begin{array}{l} H^2(H)C-COH \\ H\ (O)C-CH^3 \\ H^2(H)C-COH \end{array}\right\}}_{\text{3 molécules d'aldéhyde.}} \text{ donnent } \underbrace{\left\{\begin{array}{l} H^2C-COH \\ \quad\ | \\ H\ C-CH^3 \\ \quad\ | \\ H^2C-COH \end{array}\right\}}_{\text{Combinaison } C^6H^{10}O^2.} + H^2O.$$

Que l'on suppose maintenant que la condensation de l'aldéhyde s'effectue par une autre réaction, avec formation définitive de benzine, la structure de celle-ci pourra être fixée par l'étude des diverses phases de la réaction, en supposant que ces dernières puissent être poursuivies pas à pas.

Guidé par ces idées, l'auteur a tenté d'abord la préparation du corps $C^6H^{10}O^2$, en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde. Dans ces circonstances, il a obtenu constamment une certaine quantité d'un corps possédant l'odeur, et à peu près le point d'ébullition de l'acraldéhyde, produit que M. Bauer a obtenu par l'action du chlorure de zinc sur le glycol. En même temps, on a obtenu un produit cristallisable qui renfermait 1 atome de chlore pour 4 atomes de carbone. D'après cela, on pouvait admettre que 2 molécules d'aldéhyde s'unissent dans ces conditions, et l'on a été conduit à étudier de plus près l'acraldéhyde de M. Bauer, ainsi que le corps C^4H^6O, que M. Lieben a obtenu avec l'aldéhyde, sous l'influence d'affinités faibles. Cette étude a démontré l'identité de ces deux corps.

Par l'action d'un excès de chlorure de zinc, l'aldéhyde se résinifie, mais lorsqu'on la chauffe avec de petites quantités de chlorure de zinc a 100 degrés, en présence d'une petite quantité d'eau, elle se convertit en un corps qui possède toutes les propriétés que M. Bauer attribue à l'acraldéhyde et la composition C^4H^6O du corps observé par M. Lieben et nommé par lui *éther de l'aldéhyde*. C'est un liquide incolore doué d'une odeur très-irritante, bouillant de 103 à 105 degrés. Ce corps n'est autre que l'aldéhyde crotonique. Exposé à l'air, il en attire l'oxygène et se convertit en acide crotonique solide, fusible à 73 degrés. Traité par l'oxyde

d'argent, il le réduit avec formation de crotonate d'argent, d'où l'on peut séparer de l'acide crotonique, fusible à 73 degrés.

L'équation suivante représente la formation de l'aldéhyde crotonique, aux dépens de l'aldéhyde :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} H(O)\,C-CH^3 \\ H(H^2)C-COH \end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{2 molécules}\\ \text{d'aldéhyde.}}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix} HC-CH^3 \\ \| \\ HC-COH \end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{Aldéhyde}\\ \text{crotonique.}}} + H^2O.$$

La constitution de l'aldéhyde crotonique ainsi obtenue ne laisse aucun doute sur celle de l'acide crotonique solide. D'un autre côté, celle de l'acide crotonique liquide a été établie récemment par M. Stacewicz :

$$\underbrace{H^3C-CH=CH-CO^2H,}_{\text{Acide crotonique solide.}} \quad \underbrace{H^2C=CH-CH^2-CO^2H.}_{\text{Acide crotonique liquide.}}$$

Il est évident que la synthèse de l'aldéhyde cinnamique par M. Bertagnini s'accomplit en vertu d'une réaction analogue à celle qui donne naissance à l'aldéhyde crotonique; dans la synthèse de l'acide cinnamique avec l'essence d'amandes amères et le chlorure d'acétyle, il se forme d'abord du chlorure de cinnamyle, qui se convertit ensuite en acide, par suite de l'élimination de l'eau formée par la condensation.

Les faits relatifs à la formation de l'aldéhyde crotonique conduisent aussi à l'interprétation de la constitution de l'éther mésitique; on a, en effet,

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^3-C(O)-CH^3 \\ C(H^2)H-CO-CH^3 \end{matrix}}_{\text{2 molécules d'acétone.}} = \underbrace{\begin{matrix} CH^3\diagdown \\ CH^3\diagup \end{matrix}C=CH-CO-CH^3 + H^2O.}_{\text{Éther mésitique.}}$$

Lorsqu'on traite l'aldéhyde crotonique par le perchlorure de phosphore, il se forme un dichlorure liquide $C^4H^6Cl^2$ doué d'une odeur éthérée. Ce produit bout de 125 à 127 degrés, et possède la densité 1,131. Une solution alcoolique de potasse en élimine une partie du chlore et le convertit en un liquide plus léger que l'eau et doué de l'odeur des hydrocarbures chlorés. L'étude

de ce corps, qui possède probablement la composition C^4H^5Cl, n'est pas encore terminée. Sa formation donne lieu évidemment à une liaison d'atomes de carbone : si l'on réussissait à en éliminer HCl, on pourrait obtenir le diacétylène tant cherché :

$$\underbrace{\begin{array}{l} C{=}CH \\ \;|\quad\;\; | \\ H^2C{-}CHCl, \end{array}}_{\text{Nouveau chlorure.}} \quad \underbrace{\begin{array}{l} HC{=}CH \\ \;|\quad\;\; | \\ HC{=}CH. \end{array}}_{\text{Diacétylène.}}$$

Lorsqu'on sature l'aldéhyde crotonique par du gaz chlorhydrique, il se sépare d'abord des cristaux blancs formés par l'union directe de l'acide chlorhydrique, avec cette aldéhyde. Ces cristaux sont l'aldéhyde chlorobutyrique C^4H^7ClO; c'est une combinaison cristallisable en aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool. Elle fond de 96 à 97 degrés, et se volatilise à peine avec les vapeurs d'eau. Par une oxydation convenable, on pourra probablement la transformer en acide β-chlorobutyrique. En l'oxydant par l'acide chromique, on a obtenu, indépendamment d'un acide chloré, une quantité notable d'acide acétique.

La même aldéhyde chlorobutyrique se forme aussi comme on l'a indiqué plus haut, par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde. Mais en outre il se forme, au moins dans certaines opérations, une autre combinaison chlorée, qui se présente en cristaux très-définis, et qui passe facilement avec les vapeurs d'eau; l'équation suivante rend compte de la formation de ce produit :

$$5C^2H^4O + 2HCl - 2H^2O = C^{10}H^{18}O^3Cl^2.$$

Si l'aldéhyde crotonique pouvait se condenser avec une molécule d'aldéhyde, comme le font ensemble deux molécules d'aldéhyde, cette condensation aurait lieu de la manière suivante :

$$\underbrace{H^3C{-}CH{=}CH{-}C(O)H}_{\text{Aldéhyde crotonique.}} + \underbrace{H(H^2)C{-}COH}_{\text{Aldéhyde.}}$$

$$= \underbrace{H^3C{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}COH}_{\text{Nouvelle aldéhyde.}} + H^2O.$$

Le corps ainsi formé serait encore une aldéhyde. Si l'on réus-

sissait à en éliminer de l'eau ou à éliminer 2 molécules d'acide chlorhydrique du chlorure correspondant, il se formerait, selon toute apparence, de la benzine, et celle-ci posséderait alors la constitution indiquée par l'hypothèse généralement reçue.

Le phorone résulte de la condensation de 3 molécules d'aldéhyde, ou d'une molécule d'éther mésitique avec une molécule d'aldéhyde :

$$\underbrace{\begin{array}{l} H^3C-C(O)-CH^3 \\ \quad C(H^2)H-C(O)-CH^3 \\ \qquad\qquad C(H^2)H-CO-CH^3 \end{array}}_{\text{3 molécules d'aldéhyde.}} = \underbrace{\begin{array}{l} H^3-C-CH^3 \\ \quad \| \\ CH-C-CH^3 \\ \quad\ \| \\ \ CH-CO-CH^3 \end{array}}_{\text{Phorone.}} + 2H^2O.$$

ACTION DU CHLORE SUR L'ALDÉHYDE. NOUVEAU CHLORAL ;

PAR MM. G. KRAEMER ET A. PINNER [1].

(Extrait par M. AD. WURTZ)

Les auteurs ont dirigé un courant lent de chlore sec dans environ 100 grammes d'aldéhyde contenus dans un ballon, refroidi à l'aide d'un mélange de sel et de glace et muni d'un réfrigérant ascendant. Au bout de quelques instants, il s'était déposé une quantité assez notable de métaldéhyde. Par une action plus prolongée du chlore, la métaldéhyde s'est dissoute de nouveau et bientôt la liqueur s'est troublée. Il s'est manifesté ensuite un dégagement abondant d'acide chlorhydrique sans aucune trace de chlore. Le courant de chlore ayant été continué pendant vingt-quatre heures, l'action a été terminée.

On avait eu soin, au bout de quelque temps, de chauffer le ballon au bain-marie jusqu'à 100 degrés. Mais l'application de la chaleur doit être ménagée, car l'action est tellement vive au commencement, que le liquide se charbonnerait, si l'on chauffait trop tôt. En ce qui concerne la métaldéhyde, dont on a obtenu un

[1] *Berichte der Deutschen Chem. Gesellschafft zu Berlin*, t. III, p. 383; 1870.

$\frac{1}{2}$ gramme pour 100 grammes d'aldéhyde, les auteurs laissent indécise la question de savoir si ce corps s'est formé dans la réaction, ou s'il préexistait dans l'aldéhyde.

L'action du chlore ayant été épuisée, on a obtenu, après le refroidissement, une masse à peine liquide, dont le poids était environ le double de celui de l'aldéhyde employée, et qui était surnagée presque toujours par une couche plus légère, difficile à séparer.

Cette couche était formée essentiellement par une solution saturée d'acide chlorhydrique dans l'eau, tenant en dissolution, en même temps, une certaine quantité du produit principal. En soumettant ce dernier à la distillation, on n'a pas obtenu de liquide présentant le point d'ébullition du chlorure d'acétyle. Le thermomètre s'est élevé bientôt à 90 degrés, et ce n'est qu'au delà de 100 degrés que des quantités de liquide un peu notables ont passé. La plus grande partie distille entre 160 et 180 degrés. A 200 degrés, la distillation est terminée; il reste un résidu notable de charbon, preuve que les produits obtenus ne sont pas tous volatils sans décomposition. On sait qu'en soumettant l'aldéhyde à l'action du chlore, M. Wurtz a obtenu du chlorure d'acétyle en petite quantité, ainsi qu'un corps $C^4H^7ClO^2$, qu'il envisage comme une combinaison de chlorure d'acétyle et d'aldéhyde. Les auteurs contestent ces résultats (1) et attribuent au corps $C^4H^7ClO^2$ la constitution $CH^2Cl.COH + CH^3.COH$, d'après laquelle il serait une combinaison d'aldéhyde monochlorée et d'aldéhyde.

Nouveau chloral. — Le produit principal de l'action du chlore

(1) Ils se sont placés dans d'autres circonstances. J'avais fait réagir le chlore sur un excès d'aldéhyde dans des ballons ou dans des grands flacons remplis de ce gaz et dans lesquels on introduisait un tube rempli d'aldéhyde. Les auteurs épuisent l'action du chlore sur l'aldéhyde, d'abord à froid, puis à chaud. Il n'est pas étonnant que le liquide épais résultant de cette réaction n'ait pas renfermé de chlorure d'acétyle, ce dernier étant lui-même attaqué par le chlore, et pouvant d'ailleurs, je ne le conteste pas, être décomposé par l'eau formée dans la seconde phase de la réaction. Depuis j'ai mis hors de doute la formation du chlorure d'acétyle par l'action du chlore sur l'aldéhyde. Quant au corps $C^4H^7ClO^2$, ses réactions prouvent que c'est bien une combinaison de chlorure d'acétyle et d'aldéhyde : il ne possède en aucune façon la constitution indiquée par les auteurs. Je publierai prochainement dans ces *Annales* une Note sur ce sujet. A. W.

sur l'aldéhyde est un nouveau chloral, le chloral crotonique. Il se produit sans doute par l'action du chlore sur l'aldéhyde crotonique formée elle-même aux dépens de la paraldéhyde (p. 325).

Pour l'isoler, on peut soumettre le liquide chloré à des distillations fractionnées, ou bien encore agiter ce liquide avec de l'acide sulfurique concentré, et soumettre la couche qui surnage à la distillation fractionnée. Ce dernier procédé donne lieu à une perte sensible, si l'on est obligé de distiller le tout sans décanter, ce qui arrive quelquefois. Après quelques distillations, le produit principal passe de 163 à 165 degrés. C'est un liquide incolore, oléagineux, qui attire l'eau avec une grande avidité. Lorsqu'on y ajoute quelques gouttes d'eau et qu'on agite, on observe un dégagement de chaleur, et le tout se prend en une masse cristalline. Le nouveau liquide s'unit de même à l'alcool avec dégagement de chaleur. Ces propriétés sont celles d'un chloral. Le nouveau corps offre, en effet, sensiblement la composition du chloral crotonique $C^4H^3Cl^3O$ (1). L'hydrate de ce chloral peut être purifié par cristallisation dans l'eau, ou mieux encore par distillation avec des vapeurs d'eau, car il est extrêmement volatil.

Chauffé même avec de grandes quantités d'eau, il passe avec les premières portions. Il se dépose du sein de l'eau, et forme des lames d'un blanc éclatant, qui retiennent opiniâtrement un excès d'eau. L'hydrate de chloral crotonique est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude. Dans l'alcool il se dissout avec la plus grande facilité et s'en dépose sans altération. Ses vapeurs attaquent fortement les muqueuses, et surtout les yeux.

Lorsqu'on traite le chloral crotonique ou son hydrate par la potasse, même étendue, ou par la baryte, il se décompose avec dégagement de chaleur. Il se sépare d'un liquide dense oléagineux, doué d'une odeur particulière, qu'on peut séparer par distillation du liquide alcalin, au fond duquel il s'est rassemblé. Celui-ci renferme des acides formique et chlorhydrique.

D'après une étude quantitative de la réaction, les auteurs ex-

---

(1) Les analyses ont donné un excès d'hydrogène, circonstance qui n'a pas échappé aux auteurs, et qui a imposé une certaine réserve à leurs conclusions. Ils se sont demandés, en effet, si le corps dont il s'agit ne serait pas le chloral butylique $C^4H^5Cl^3O$.

priment la composition de l'huile chlorée dont il s'agit, par la formule $C^3H^2Cl^2$ et la réaction qui lui donne naissance par l'équation suivante :

$$\underbrace{2C^4H^3Cl^3O}_{\text{Chloral crotonique.}} + 2BaH^2O^2$$

$$= \underbrace{2C^3H^2Cl^2}_{\text{Nouveau chlorure.}} + BaCl^2 + \underbrace{(CHO^2)^2Ba}_{\text{Formiate de baryum.}} + H^2O.$$

Le nouveau corps chloré $C^3H^2Cl^2$, bout de 79 à 80 degrés, lorsqu'il est parfaitement sec. Il est très-altérable, et l'on ne peut le conserver sans qu'il se décompose avec dégagement de gaz chlorhydrique et formation d'une substance douée d'une odeur de gaz phosgène. Il absorbe le brome en quantité notable sans se colorer : le produit formé est un liquide incolore dense, et qui bout vers 190 degrés, non sans se décomposer partiellement.

Acide formé avec le nouveau chloral. — Lorsqu'on fait digérer le chloral crotonique, du jour au lendemain, avec le double de son volume d'acide nitrique fumant, dans lequel il se dissout aisément, il se forme par oxydation de l'acide trichlorocrotonique. Pour l'obtenir, on distille le liquide acide; l'acide nitrique passe d'abord, puis le nouvel acide, de 234 à 236 degrés. Ce dernier cristallise plus ou moins facilement. Sa composition est sans doute exprimée par la formule $C^4H^3Cl^3O^2$. Il est soluble dans une grande quantité d'eau, il forme avec certaines bases, comme la potasse, des sels bien cristallisables.

REVUE

DES

TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

PAR M. BERTIN,
Maître de conférences à l'École Normale.

II. — ÉLECTRICITÉ.

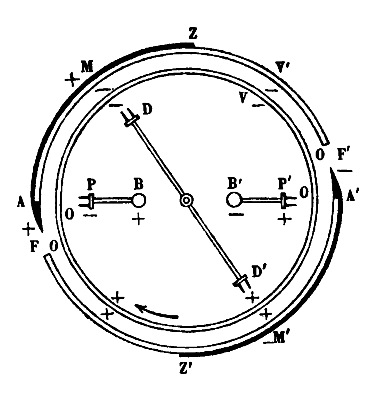
17. **Sur la théorie des nouvelles machines de Holtz; par M. Riess** (1).

J'ai déjà décrit les dernières modifications apportées par M. Holtz à ses machines (2). Pour ne parler que de la machine à deux fenêtres, ces modifications consistent en deux parties essentielles. En premier lieu, chaque armature, qui d'abord était réduite à un petit morceau de papier collé sur l'un des bords de la fenêtre, s'étend maintenant en une large bande circulaire qui recouvre le plateau sur un arc de 90 degrés. En second lieu, outre les peignes fixes placés près des pointes des armatures, il y a encore deux autres peignes réunis par une tige montée sur l'axe de rotation, et qui peuvent se placer à volonté vers une partie quelconque de l'armature; c'est là ce que l'on appelle le *conducteur diamétral.*

Pour me faire mieux comprendre, je reprendrai la figure schématique que j'ai déjà employée dans ma première explication de la machine de Holtz (3), figure que M. de Riess a adoptée. Je suppose que les deux plateaux sont remplacés par deux cylindres, dont je représente les sections. Un cylindre mobile V tourne, dans le sens de la flèche, à l'intérieur d'un cylindre fixe V', percé de deux larges fentes ou fenêtres F et F'. Chaque fente est garnie d'une armature à pointe A et A', qui, dans les premières machines, s'étendait peu au delà des bords de la fenêtre, tandis que

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CXL, p. 560-574. — *Monatsbericht*, janv. 1870.
(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XVII, p. 503.
(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série; t. XIII, p. 193.

maintenant elle se prolonge sur un quart du cylindre en AZ et A′Z′. En regard de ces armatures se trouvent placés, dans l'intérieur du cylindre tournant, d'abord les deux anciens peignes fixes P et P′, puis le conducteur diamétral terminé par les deux peignes D et D′; ce conducteur est mobile autour de l'axe de rotation et peut être amené devant une portion quelconque des armatures depuis A jusqu'à Z.



Voici quel serait, suivant M. Riess, le jeu des électricités dans la machine ainsi modifiée.

Amorçons M′ avec de l'électricité négative. Le plateau tournant subit dans la partie voisine la double influence et s'électrise positivement des deux côtés. Pendant que le peigne D′ laisse échapper le fluide +, le fluide — se porte vers le milieu du conducteur diamétral. Le plateau tourne dans le sens de la flèche; sa face tournée vers les armatures arrive d'abord à portée de la pointe A, elle en reçoit du fluide — qui la ramène à l'état neutre, pendant que l'armature AM s'électrise positivement; la face tournée vers les peignes vient ensuite passer devant le peigne P qui lui cède du fluide —, et la boule B s'électrise positivement. L'armature AM, qui est maintenant positive, fait subir la double influence à la partie du plateau qui passe devant le peigne D, et l'électrise négativement sur ses deux faces. Pendant que le peigne D laisse échapper le fluide —, son fluide + se porte vers le milieu du conducteur diamétral, et comme il y vient déjà de D′ du fluide —, il en résulte que ce conducteur est toujours à l'état neutre. Chargé

de fluide — sur ses deux faces, le plateau continuera à tourner de M en F′ ; arrivée vers la deuxième fenêtre, la face extérieure sera déchargée par la pointe A′, qui lui cèdera du fluide +, et l'armature A′M′ se rechargera de fluide — ; un instant après, la face intérieure arrivera devant le peigne P′ qui lui cèdera du fluide +, le fluide — restant sur la boule B′.

Les boules B et B′ seront donc les pôles ou les électrodes de la nouvelle machine, comme elles l'étaient dans l'ancienne, et il semble qu'il n'y ait rien de changé. Il y a cependant une différence essentielle entre les deux machines. Dans la première, l'influence s'exerçait uniquement sur les peignes fixes; dans la seconde, elle s'exerce principalement sur le conducteur diamétral. L'influence sur les peignes fixes est nécessairement limitée, parce qu'ils doivent être chargés; on voit, en effet, que le fluide soutiré par les armatures ne peut pas s'échapper librement des peignes s'il est en même temps attiré en sens contraire par le fluide libre des électrodes B et B′. Pour que l'influence soit complète, il faut que ces électrodes soient déchargées, ou que l'excitateur placé entre les boules B et B′ soit fermé; c'est-à-dire qu'il faut que la machine ne donne pas d'étincelles, ou qu'elle ne serve à rien. Dès qu'elle fournit des étincelles, les boules B et B′ réagissent sur les peignes pour diminuer le flux d'électricité qu'ils fournissent au plateau tournant, et la charge diminue; on s'en aperçoit bien à la diminution de la longueur des aigrettes qui, sortant des peignes, s'épanouissent sur le plateau dans le sens de la rotation. Il pourra même arriver que l'influence des électrodes aille jusqu'au point d'anéantir la charge et que, dans ce cas, les fluides des boules B et B′ passent sur le plateau, ce qui chargerait la machine en sens contraire. Ces deux inconvénients, la diminution de la charge et son changement de signe, le premier forcé, le second accidentel, sont une conséquence de ce que les peignes qui reçoivent l'influence communiquent avec des conducteurs qui doivent rester électrisés; ils ne se produisent pas tant que l'excitateur est fermé. Or, c'est précisément le remède apporté par le conducteur diamétral, dont les peignes sont réunis par un conducteur toujours fermé, et par conséquent toujours à l'état naturel. L'influence des armatures s'exerce alors sur ce conducteur sans aucun obstacle; elle est donc toujours à son maximum, la charge de la

machine est donc augmentée et les changements de courant ne sont plus à redouter.

M. Riess cite comme exemple sa machine, qui ne donnait que des étincelles de 2 $\frac{1}{2}$ pouces et qui maintenant, après avoir été modifiée, en donne de 5 $\frac{1}{4}$ pouces. Il recommande de modifier de cette manière toutes les anciennes machines, c'est-à-dire de leur ajouter de larges armatures et un conducteur diamétral, opération qui n'offre aucune difficulté.

Une autre Note de M. Riess (1) est consacrée à l'explication du jeu des conducteurs secondaires, que M. Holtz avait d'abord adaptés à sa machine et que le conducteur diamétral remplace avantageusement.

18. **Sur quelques propriétés nouvelles et remarquables du conducteur diamétral de la machine de Holtz et sur une machine double fondée sur ces propriétés; par M. Poggendorff** (2).

M. Poggendorff réclame maintenant l'invention de ce conducteur diamétral, que M. Holtz aurait seulement rendu plus commode en le rendant mobile, et plus efficace en allongeant les armatures (*voir* l'article précédent). La vérité m'oblige à remarquer que, lorsqu'il a publié lui-même la description des dernières machines de Holtz, il n'a pas soulevé la question de priorité. Quoi qu'il en soit, l'addition du conducteur diamétral lui paraît être un perfectionnement d'une grande importance, et il lui consacre un long Mémoire.

Propriétés du conducteur diamétral. — Ce conducteur est destiné à augmenter la charge et à empêcher l'extinction ou le renversement du courant électrique. Il n'est utile que dans le cas où les électrodes sont séparées par une grande résistance, par exemple, par une grande longueur d'air ; en d'autres termes, lorsque la charge des pôles est assez forte. On peut se dispenser de l'employer quand on fait passer le courant de la machine dans un galvanomètre ou dans un tube de Geissler.

On peut faire varier entre des limites assez étendues l'angle du conducteur diamétral avec la ligne des peignes fixes, mais on ne

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CXL, p. 168-172.

(2) *Ann. de Pogg.*, t. CXLI, p. 161-205. — *Monatsbericht*, mai 1870.

peut pas cependant le diminuer indéfiniment. Quand il n'est plus que de 10 ou 15 degrés, le courant électrique qui traversait les électrodes traverse de préférence le conducteur diamétral, et la machine est rendue inutile. On ne doit pas faire descendre cet angle au-dessous de 30 degrés, quand la résistance interposée entre les pôles est celle d'une lame d'air de 7 à 8 pouces de longueur.

Influence du conducteur diamétral sur les différentes manières d'amorcer la machine. — On peut amorcer la machine de Holtz de deux manières principales : 1° en électrisant l'une des armatures, soit par contact, soit par influence; 2° en électrisant les peignes, soit avec une autre machine, soit avec des bouteilles de Leyde. C'est surtout dans ce second cas que le conducteur diamétral joue un rôle important, et qui n'est pas le même suivant qu'on amorce avec des bouteilles ou avec une seconde machine.

Amorçage de la machine par des bouteilles de Leyde chargées. — On fait communiquer les électrodes ou les boules B et B′ avec les armatures intérieures de deux bouteilles de Leyde chargées d'électricités contraires, et dont les armatures extérieures sont réunies par un arc métallique, et l'on fait tourner la machine.

1er Cas. — *Machine ordinaire sans conducteur diamétral.* — On observe d'abord que les bouteilles se déchargent silencieusement en versant leur électricité par les peignes sur le plateau mobile. La machine entre alors en activité et redonne aux bouteilles une nouvelle charge de signe contraire à la précédente; puis le même jeu recommence en sens inverse. De sorte que chaque bouteille reçoit une succession indéfinie de charges alternativement de signes contraires.

2e Cas. — *Machine avec conducteur diamétral, mais sans armatures prolongées.* — Les bouteilles se déchargent encore silencieusement, mais la machine ne se charge pas. Les aigrettes des peignes sont faibles et montrent, si le conducteur diamétral est oblique, que les peignes voisins sont électrisés de la même manière.

3e Cas. — *Machine avec conducteur diamétral et armatures prolongées jusqu'à ce conducteur.* — Si les bouteilles de Leyde sont un peu grandes et faiblement chargées, loin de se décharger silencieusement, quand la machine est en mouvement, elles se

chargent au contraire de plus en plus fort dans le même sens. C'est là, suivant M. Poggendorff, un phénomène *complétement anormal.*

Amorçage de la machine par le courant d'une autre machine. — Il suffit de réunir les pôles de la première avec ceux de la seconde. On peut réaliser plusieurs combinaisons suivant que l'une ou l'autre machine est munie ou dépourvue de conducteur diamétral et d'armatures prolongées. L'auteur considère cinq cas, dont le plus remarquable est le dernier.

Les deux machines ayant un conducteur diamétral et de grandes armatures, si l'une d'elles est en activité et l'autre en mouvement, mais non encore amorcée, au moment où l'on réunit leurs pôles, celle-ci se charge à son tour, mais en sens contraire de la précédente. Les deux peignes en communication laissent échapper par leurs pointes des électricités de même sens, et par conséquent le conducteur qui les réunit n'est traversé par aucun courant; de telle sorte que si ce conducteur est un tube de Geissler, il reste parfaitement obscur. Si au contraire on jette un pont sur les deux fils de communication, ce pont sera parcouru par un courant égal à la somme des courants fournis par les deux machines.

Ce phénomène, que M. Poggendorff qualifie aussi d'*anormal*, parce qu'il le trouve inexplicable, avait déjà été remarqué par lui ([1]) et l'avait conduit à proposer l'emploi d'une machine double. Cette machine vient d'être construite par Borchardt avec un succès inespéré.

Nouvelle machine double. — Elle se compose de deux machines simples, toutes deux à grandes armatures et à conducteur diamétral; les axes de rotation sont indépendants, mais ils sont mis en mouvement par la même manivelle. Les plateaux fixes sont extérieurs; les plateaux mobiles sont donc intérieurs, ainsi que les huit peignes. Les quatre peignes fixes de chaque machine sont reliés à ceux de la machine opposée par des conducteurs rectilignes isolés; chacun de ces conducteurs communique en son milieu avec une tige verticale qui s'élève au-dessus des plateaux, et là se termine par une boule portant l'une des branches de l'excitateur. Les deux conducteurs diamétraux se placent à volonté devant une

---

([1]) *Ann. de Pogg.*, t. CXXXVI, p. 174 (1869).

partie quelconque de la large armature : dans la figure, ils ont l'air d'être placés vers son milieu, c'est-à-dire à 45 degrés de la ligne horizontale, sur laquelle se trouvent les peignes fixes.

On amorce la machine double en amorçant l'une des deux machines simples, comme si elle était isolée. On obtient alors un courant double de celui que fournirait la machine simple, avec la même tension maximum aux deux pôles de l'excitateur; et ces pôles conservent leur signe, au moins tant que l'air est suffisamment sec.

Les étincelles se tirent, comme d'ordinaire, entre les branches de l'excitateur. L'auteur recommande d'employer ici, comme dans toutes les machines électriques, des conducteurs de fort diamètre pour diminuer la déperdition ; les étincelles prennent alors la forme de zigzags, comme dans les éclairs.

M. Poggendorff rapporte dans son Mémoire une foule d'expériences d'un intérêt varié. Je noterai seulement celle-ci :

On a maintenant des tubes vides qui ne laissent pas passer l'étincelle de la bobine d'induction. M. Poggendorff nous apprend qu'aucun de ces tubes ne résiste à l'étincelle de la machine double : tous deviennent alors lumineux, d'une lumière fluorescente jaune, entremêlée de points brillants et de traits de feu intermittents. Mais ce fait n'a rien d'extraordinaire, puisque l'auteur ajoute en note que ces tubes ne résistent pas davantage à l'étincelle de sa grosse bobine.

Je dois ajouter que depuis deux ou trois ans M. Ruhmkorff construit aussi des machines doubles; mais elles diffèrent de celles de M. Poggendorff en ce qu'elles n'ont ni grandes armatures ni conducteurs diamétraux. Les deux plateaux mobiles sont extérieurs et montés sur le même axe; ils tournent entre deux mâchoires semblables à celles qui entourent le plateau de la machine électrique ordinaire. Ces mâchoires sont toujours placées vis-à-vis les armatures des plateaux fixes, et elles portent l'excitateur sur l'un des côtés. L'excitateur est ainsi monté sur l'extrémité des peignes au lieu de l'être sur le milieu de la tige qui les réunit.

Cette machine excellente et beaucoup plus simple que celle de M. Poggendorff, produit-elle les mêmes effets? conserve-t-elle aussi bien le sens du courant? C'est ce que la comparaison des deux appareils pourrait seule nous apprendre.

19. **Sur le phénomène de rotation de Holtz; par M. Poggendorff** (¹).

On se rappelle comment M. Holtz met en mouvement une de ses machines non chargée, à l'aide d'une autre machine en activité (²). M. Poggendorff a étudié ce phénomène avec des détails surabondants et qui se prêtent mal à l'analyse. Je trouve plus d'intérêt à l'expérience suivante, que j'emprunte à son dernier Mémoire (³), et dans laquelle le phénomène de rotation est obtenu par la réaction d'une seule machine sur elle-même.

A une machine pourvue d'un conducteur diamétral et de grandes armatures, on attache un couple de bouteilles de Leyde un peu grandes, non chargées et communiquant comme d'habitude par leurs armatures extérieures. On met ensuite la machine en activité, et on écarte les boules de l'excitateur de 3 à 5 pouces pour obtenir une charge considérable. A mesure que les bouteilles se chargent, on sent la résistance de la manivelle qui augmente progressivement, et si, quand le maximum est atteint, on lâche la manivelle, on voit le plateau qui se met à tourner en sens contraire de son mouvement primitif, en même temps que les bouteilles se déchargent silencieusement. Le plateau fait souvent vingt-cinq ou trente tours, et il en ferait davantage si la corde de la poulie était enlevée.

20. **Comparaison de l'électrophore avec la machine électrique et les nouvelles machines à influence; par M. P. Riess** (⁴).

On a tort d'opposer le principe de l'électrophore à celui de la machine électrique. Les deux appareils au fond sont identiques, en ce sens que dans tous les deux, l'électricité utilisée provient de l'influence et ne provient pas directement du frottement.

Sans doute, si l'on prend pour source électrique les frottoirs isolés de la machine électrique ou bien la chaudière isolée de la machine d'Armstrong, on a de l'électricité qui provient du frot-

(¹) *Ann. de Pogg.*, t. CXXXIX, p. 513-546.
(²) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4ᵉ série, t. XIII, p. 412.
(³) *Ann. de Pogg.*, t. CXLI, p. 178.
(⁴) *Ann. de Pogg.*, t. CXL., p. 276-287.

tement. Mais ce n'est pas ainsi qu'on opère ordinairement. Le plateau de verre de la machine électrique est le gâteau d'un électrophore; le conducteur est son plateau métallique : la seule différence avec l'électrophore, c'est qu'on utilise l'électricité de même nom que celle du gâteau, tandis qu'on se débarrasse de l'électricité de nom contraire au moyen de peignes qui la versent sur le disque de verre; celui-ci revient alors à l'état neutre, pour se recharger de nouveau si l'on continue le frottement.

Les nouvelles machines à influence ont sur les anciennes l'avantage de pouvoir tourner très-vite, parce que le frottement y est supprimé. Il est toujours délicat de faire tourner très-vite un grand plateau de verre entre des frottoirs; cependant les premiers constructeurs n'ont pas reculé devant cette difficulté. Les premières machines électriques en verre, qui parurent au milieu du XVIIIe siècle, étaient formées par des boules ou des cylindres que l'on faisait tourner très-rapidement à l'aide d'une roue et d'une poulie de renvoi. Ingenhousz qui introduisit vers 1764 les machines à plateau, leur donnait une rotation rapide (1). Ramsden paraît aussi avoir conservé dans ces machines la corde et la poulie, puisque Ingenhouzz les mentionne sans observation. C'est en 1777, que Cavallo a décrit pour la première fois la machine à plateau avec simple manivelle, telle que la construisait Adam à Londres (2). Depuis lors, Cuthberson, van Marum et la plupart des physiciens, s'en sont tenus à la manivelle simple.

Cependant, on est encore revenu quelquefois à l'emploi de la corde et de la poulie de renvoi, pour obtenir des rotations rapides. On peut citer, par exemple, la machine à deux plateaux du comte de Brilhac qui, en 60 ou 70 tours chargeait une grande batterie assez fortement pour tuer un cochon ou un mouton (!!) (3); celle de Gérard et van Mons (4), celle de Cuthberson et Singer (5); enfin plus récemment, MM. Andrews et Tait ont employé, pour produire de l'ozone, une machine dont le plateau, de 18 pouces,

---

(1) *Philos. Transact.*, 1779, abridg. by Hutton, etc., t. XIV, p. 598.
(2) *Treatise on electricity.*
(3) *Journal de Rozier.* 1780.
(4) *Journal de van Mons.* 1802.
(5) *Journal de Nicholson.* 1811.

était mis en mouvement par une corde et une poulie et faisait 350 tours par minute, presque 6 tours par seconde [1].

Malgré ces succès partiels, il est incontestable que la rotation rapide d'un disque de verre entre des frottoirs présente de très-grandes difficultés ; le principal avantage des machines qu'on peut appeler des électrophores tournants, est de supprimer ces difficultés en supprimant le frottement. On peut y faire tourner le gâteau ou le plateau; leur forme peut être très-variée, mais elles sont toutes soumises au même inconvénient, la nécessité de renouveler fréquemment la charge du gâteau.

Cet inconvénient a disparu dans les machines à influences que M. Riess appelle *electrophormaschine*, telles que celles de Holtz. Dans ces appareils, une partie de l'électricité est employée à augmenter, puis à entretenir la charge des gâteaux ou des armatures. Ils fonctionnent donc d'abord comme de véritables multiplicateurs d'électricité, et sous ce rapport ils sont d'une origine ancienne, car on a employé les multiplicateurs déjà au siècle dernier.

Volta a donné de la célébrité à un appareil semblable dont il s'est beaucoup servi [2], et qu'il appelait le *duplicateur à moulinet* de Nicholson [3]. Il se composait de deux disques métalliques, de 2 pouces de diamètre, isolés dans un même plan vertical, devant lesquels tournait un troisième disque semblable et électrisé. Ce troisième disque remplissait la fonction du gâteau de l'électrophore, et les deux autres, celle du plateau. Le disque tournant passait successivement très-près de chacun des disques fixes, et le chargeait par influence d'électricité de nom contraire à la sienne, tandis que l'électricité de même nom était repoussée dans le second disque fixe qui, en ce moment, était mis temporairement en communication avec le premier. Quand le disque mobile était arrivé en regard du second disque fixe, celui-ci était mis en communication avec une sphère isolée à laquelle il cédait une partie de son électricité. Enfin, quand le disque mobile était revenu en regard du premier disque, il se mettait de lui-même en communi-

---

(1) *Philos. Transact.* 1860.

(2) *OEuvres de Volta*, II, 47.

(3) *Philos. Transact.* 1788. abridg., t. XVI, p. 505.

cation avec la sphère électrisée, et sa charge était renforcée. La machine elle-même établit et rompt ces communications en temps opportun, et le même manége se renouvelle à chaque tour. Il n'est pas toujours nécessaire d'électriser à dessein le disque mobile; il suffit d'un résidu insensible provenant d'une expérience antérieure pour amorcer l'appareil, et lui faire donner au bout de peu de temps des étincelles.

Le multiplicateur de Belli (1) est du même genre que le précédent. Le disque mobile est remplacé par une lame métallique fixe, et les disques soumis à son influence sont, par contre, rendus mobiles.

Belli a ensuite modifié son appareil de manière à en faire non plus un multiplicateur, mais une source d'électricité; il lui a donné le nom de *macchina ad attuazione* (2) ou machine à influence. Elle se compose d'un disque horizontal en verre, mobile autour d'un axe vertical, sur lequel sont collés trois secteurs égaux de feuilles d'étain, qui jouent le rôle de plateau de l'électrophore. Ce disque tourne rapidement dans une boîte plate divisée verticalement en deux moitiés isolées l'une de l'autre. Chaque moitié se compose de deux lames de fer séparées par une couche épaisse de résine, et porte un conducteur vertical isolé qui pénètre dans l'intérieur de la boîte, où il se termine par un pinceau de fils d'acier, qui frotte sur les secteurs en étain; les lames intérieures forment les deux gâteaux de l'électrophore et portent des prolongements métalliques en dehors de la boîte. On commence par électriser faiblement un des gâteaux, par exemple en le touchant avec une pièce d'argent; on met le conducteur correspondant en communication avec le sol, et l'on réunit avec son conducteur le second gâteau, qui alors s'électrise rapidement par la rotation du plateau. Ensuite on renverse les communications pour que le premier gâteau s'électrise aussi puissamment par l'influence du second, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que les deux gâteaux soient également électrisés. En ce moment on isole les gâteaux et les conducteurs, et l'on se sert de ceux-ci pour les expériences électriques que l'on

(1) Belli, *Cours de Phys.*, t. III, p. 395. Milan, 1838.

(2) Belli, *Cours de Phys.*, p. 436. — *Ann. scient. du royaume lombard vénitien.* 1831.

veut faire. Malheureusement la machine ne peut pas réparer ses pertes; les gâteaux se déchargent plus ou moins vite, malgré la forme de condensateurs qu'on leur a donnée; c'est sans doute pour cette raison que l'ingénieux appareil de Belli est resté complétement inconnu.

21. Sur une cause d'erreurs dans les expériences électroscopiques; par M. Wheatsthone [1].

Tous les physiciens savent combien les expériences électroscopiques sont délicates et souvent embarrassantes. A qui n'est-il pas arrivé de trouver son électromètre chargé lorsqu'il le croyait neutre, d'y constater avec surprise de l'électricité de nom contraire à celle qu'il y avait mise, etc.? Les erreurs dans ces expériences sont fréquentes, et leurs causes sont souvent difficiles à découvrir. C'est une de ces causes que M. Wheatstone signale à l'attention des physiciens.

Il opérait avec un électromètre de Peltier, mais un électromètre à feuilles d'or donnerait les mêmes résultats. Il lui était impossible de toucher son appareil, après avoir circulé dans la chambre, sans le charger d'électricité négative qui ne disparaissait qu'en établissant une communication avec une conduite d'eau ou de gaz. Après bien des recherches infructueuses sur la cause qui produisait cette charge anormale, M. Wheatstone a fini par reconnaître qu'il était le seul coupable, et que c'était lui-même qui s'était électrisé négativement en marchant sur le tapis dont le plancher de la chambre était recouvert.

Pour que l'expérience réussisse bien, il faut d'abord que l'air de la chambre soit bien sec, il faut en outre que les semelles de l'expérimentateur soient minces et parfaitement sèches. Le frottement de la chaussure sur le tapis sépare les électricités : le tapis devient positif et la semelle négative; on peut s'en assurer par des expériences directes. Le tapis, mauvais conducteur, garde sa charge positive; mais la semelle, qui conduit assez bien, transmet le fluide négatif à l'expérimentateur, qui se trouve ainsi électrisé négativement sans s'en douter. Plusieurs personnes peuvent se

---

[1] *Philos. Magaz.*, t. XL, p. 128-130.

donner la main, et si celle qui est à l'une des extrémités de la chaîne frotte le tapis avec son pied, celle qui est à l'autre extrémité est aussitôt électrisée négativement. L'effet devient encore plus marqué lorsque après avoir frotté son pied contre le tapis, on le lève subitement en l'air. Les bas de laine empêchent en partie la transmission de l'électricité.

A la réunion de l'Association Britannique à Dublin, en 1857, le professeur Loomis, de New-York, a excité vivement l'attention en rapportant les remarquables phénomènes électriques observés dans quelques maisons de cette cité. Dans des hivers exceptionnellement secs et froids, on avait constaté un dégagement considérable d'électricité dans des salons garnis de tapis épais, et chauffés par des calorifères jusqu'à la température de 70 degrés F. ou 21 degrés C. Une dame, après avoir traversé un semblable salon, pouvait tirer une étincelle d'un quart de pouce avec une boule métallique qu'elle approchait d'une seconde boule communiquant à la conduite de gaz; elle pouvait allumer l'éther, charger une bouteille de Leyde, attirer ou repousser des corps légers [1].

Ces récits ont rencontré bien des incrédules. Je connais pour ma part des faits semblables qui m'ont été rapportés par M. Penot, vice-président de la Société industrielle de Mulhouse. Il n'est pas rare de voir les machines à imprimer les étoffes donner des étincelles, et dans les grandes salles où l'on suspend les étoffes mordancées pour les faire sécher, il arrive quelquefois que des étincelles partent spontanément d'une toile à l'autre, avec tant d'intensité que les ouvriers peureux n'osent pas entrer dans la salle.

Les observations de M. Wheatstone sont du même ordre que les précédentes : l'intensité des phénomènes seule est différente. Aussi la production d'électricité avec étincelles exige-t-elle une réunion de circonstances assez rares, tandis que les faits constatés par M. Wheatstone se vérifient par presque tous les temps un peu secs. Le tapis même n'est pas indispensable, car à l'École Normale, dont les laboratoires sont dallés en asphalte, nous devons être sans cesse en garde contre les charges anormales de nos élec-

---

(1) *Sillimann's American Journal of sciences ;* 5 juillet 1858.

tromètres. Maintenant que nous en connaissons la cause, nous pourrons plus facilement les éviter.

22. Sur l'étincelle électrique dans les marteaux d'eau; par M. Lommel (¹).

On sait qu'on peut faire passer la décharge électrique à travers un tube de Geissler, sans mettre les pôles de la machine en communication avec les électrodes du tube, mais en leur faisant toucher seulement le verre, surtout si le tube est entouré en cet endroit d'une bande de feuille d'étain. Tous les tubes contenant un gaz ou une vapeur sous une faible pression, peuvent être soumis à cette expérience. Les thermomètres sont dans ce cas, et c'est là un excellent moyen de reconnaître s'ils sont bien privés d'air: ils donnent alors une étincelle qui est verte si le tube est vide, et rouge s'il contient une trace d'air. Si l'on soude autour d'un tube thermométrique un tube plus large, on a l'appareil le plus simple pour essayer la fluorescence des liquides; il convient seulement dans ce cas de laisser des traces d'air dans le thermomètre, parce que l'étincelle rouge de l'azote est plus riche en rayons fluorescents que l'étincelle verte de la vapeur de mercure.

On peut faire la même expérience avec le marteau d'eau, en entourant la boule et l'extrémité du tube de feuilles d'étain, que l'on met en contact avec les pôles de la machine. La bobine d'induction s'est montrée impuissante, sans doute parce que la tension était trop faible. Mais la machine de Holtz a donné au contraire un jet lumineux d'une beauté surprenante.

Dès qu'on écartait les boules de l'excitateur, de manière à obtenir entre elles un pétillement d'étincelles, le marteau d'eau (qui était horizontal) se remplissait dans la partie vide d'une lueur semblable aux éclairs de seconde classe. Si les boules étaient plus écartées, de manière à fournir de temps en temps de fortes étincelles, la lueur subsistait toujours dans le tube, mais de plus on y voyait à chaque décharge un magnifique trait de feu, comme un éclair linéaire ou de première classe.

(¹) *Ann. de Pogg.*, t. CXLI, p. 460-466.

La cause de ces phénomènes est facile à comprendre. L'armature en contact avec le pôle positif de la machine s'électrise positivement, décompose par influence l'électricité de l'intérieur du tube, attire la négative et repousse la positive vers l'autre extrémité. Un effet contraire se produit sous l'autre armature. On a donc, dans le tube, une décharge continue d'électricité à faible tension, et cette décharge correspond au pétillement des étincelles à faible tension aussi, qui partent entre les deux boules de l'excitateur. Lorsque ces boules sont plus écartées, la tension devient plus forte sur les armatures du tube, et la condensation plus grande dans son intérieur; quand l'étincelle part entre les deux boules, la condensation cesse subitement dans l'intérieur du tube, et une étincelle part entre les deux parties qui sont sous les feuilles d'étain, et qui agissent comme les armatures d'une bouteille de Leyde; remarquons seulement que ce second courant est de signe contraire au premier.

Les marteaux employés contenaient tantôt de l'eau distillée, tantôt de l'alcool soit pur, soit étendu.

Dans les marteaux à eau distillée, l'étincelle avait une belle couleur pourpre, et montrait au spectroscope les trois raies de l'hydrogène avec la raie de la soude. Il faut en conclure que l'eau et le verre étaient décomposés. Et en effet il y avait formation de gaz, et après quelques centaines de décharges, le bruit sec caractéristique du choc du marteau d'eau ne pouvait plus se produire; de plus l'eau était devenue alcaline.

Dans les marteaux à alcool, l'étincelle était verte; son spectre montrait deux raies rouges, une jaune vert, une verte très-brillante, une bleue et une violette. Ce spectre ressemblait à celui de la partie verte d'un brûleur de Bunsen, ce qui indique la production de l'hydrogène carboné. Les gaz n'ont pas été analysés, mais leur présence est certaine, on s'en aperçoit au bruit du marteau. L'alcool est devenu acide : il s'est donc formé sous l'influence de la soude du verre, des acides organiques ou des sels acides. Le liquide donnait avec l'acide chromique et l'éther, la réaction caractéristique de l'eau oxygénée. Il s'est donc formé ici de l'eau oxygénée, qui n'existait pas dans les marteaux d'eau pure, sans doute à cause de l'alcalinité du liquide.

L'auteur établit un rapprochement entre le dernier spectre

et celui que M. Kundt a reconnu dans les éclairs de première classe (¹).

23. Recherches sur les figures de Lichtemberg; par M. W. de Bezold (²).

Tous les physiciens connaissent les figures de Lichtemberg. On les obtient en insufflant un mélange de soufre et de minium sur une surface isolante, qui a reçu en quelques points une décharge électrique; c'est habituellement un gâteau de résine sur lequel on a tracé une figure avec le bouton positif ou négatif d'une bouteille de Leyde. Le minium marque d'un disque rouge les points qui ont reçu l'électricité négative, tandis que le soufre forme des étoiles ou des arborescences autour des points qui gardent le fluide positif. C'est ce mode d'investigation, jusqu'ici assez restreint, que M. de Bezold a voulu appliquer à l'étude des décharges électriques dans tous les cas, et tout d'abord dans l'expérience suivante :

Deux lames de verre, armées sur l'une de leurs faces de feuilles d'étain, sont placées horizontalement, l'une au-dessus de l'autre, à une petite distance, les faces nues en regard, pendant que les faces armées sont en communication avec les pôles d'une grosse bobine d'induction. Dès qu'on fait passer la décharge, on voit entre les deux lames une multitude d'étincelles de couleur pourpre, une *pluie de feu*, comme l'appelle M. Du Moncel, qui le premier a décrit cette curieuse expérience de décharge par induction.

M. de Bezold a eu l'idée de saupoudrer du mélange de soufre et de minium les deux lames qui avaient transmis l'électricité, et voici ce qu'il a observé :

1° Si la décharge est simple et pas trop forte, on voit apparaître, sur la lame positive, c'est-à-dire sur celle dont l'armature communiquait avec le pôle positif de la bobine, des taches circulaires rouges entourées d'un anneau sans poussière; tandis que la lame négative présente, dans les parties opposées aux taches rouges, des étoiles jaunes à 6 ou 7 rayons, bordées également par des

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4ᵉ série, t. XVI, p. 481.
(²) *Ann. de Pogg.*, t. CXL, p. 145-160.

bandes où là poussière est enlevée. Ces figures ont des dimensions qui paraissent indépendantes de l'épaisseur du verre, et à peu près proportionnelles à la distance des plaques. Leur forme est en rapport avec la décharge induite, qui a dû être en sens contraire de la décharge polaire qu'aurait fournie les armatures, si l'étincelle avait pu traverser le verre.

2° Si les décharges sont plus fortes, des étoiles jaunes se produisent au centre des taches rouges et des disques rouges au centre des étoiles jaunes; en intercalant une lacune dans le circuit, on retrouve les figures simples.

3° Si les décharges sont très-fortes et très-nombreuses, on obtient deux sortes de figures, suivant qu'on saupoudre les plateaux avant ou après la décharge. Dans le premier cas, la lame positive présente un réseau étoilé jaune autour de nombreux cercles dépourvus de poudre, et la lame négative est couverte de taches rouges qui empiètent les unes sur les autres. Dans le second cas, c'est-à-dire quand on saupoudre les lames après la décharge, la lame positive montre des taches rouges entourées d'abord d'une bordure noire, puis d'une gloire de rayons jaunes, tandis que le plateau négatif présente des étoiles jaunes sur des taches rouges irrégulières, limitées par une bordure sans poussière. Une lame de verre, placée entre les deux premières, présente des phénomènes anologues.

L'auteur a fait une remarque curieuse. Lorsqu'il remplace les lames de verre par des lames de gypse, il a encore des taches rouges au pôle positif, mais ces taches ne sont plus circulaires, elles sont elliptiques, et l'orientation des axes de ces ellipses dépend de celle des axes d'élasticité du gypse.

Il représente, dans cinq figures, les apparences que je viens de décrire. Dix autres figures sont consacrées à l'étude de la décharge de la bouteille de Leyde. L'une des bandes du micromètre à étincelle communique avec le bouton de la bouteille, dont l'armature intérieure communique avec la terre : la seconde boule porte une aiguille à tricoter qui descend verticalement sur une plaque de verre dont la face inférieure est armée, et communique également avec la terre. Le bouton de la bouteille est chargé avec l'un des pôles de la bobine d'induction, jusqu'à ce que l'étincelle parte entre les deux boules. On enlève ensuite l'aiguille à tricoter avec

un isoloir, et l'on saupoudre la plaque : on voit alors apparaître sur cette plaque les figures de Lichtemberg, modifiées suivant la longueur de l'étincelle et la résistance du circuit. On obtient des disques rouges ou des étoiles jaunes à rayons multiples, suivant que le bouton de la bouteille est positif ou négatif; les deux figures se détachent sur un fond de verre nu, par exemple sur un fond noir, si le verre est noir.

Quand la distance explosive augmente, ou bien quand la résistance du circuit augmente, les deux sortes de figures se combinent en donnant des taches rouges avec des gloires jaunes, ou bien des étoiles jaunes au centre des disques rouges. L'auteur suppose que dans le cas de ces figures complexes, la décharge est oscillatoire ou alternée; le résidu de la bouteille est alors très-faible, tandis qu'il est considérable dans le cas des figures simples. Les figures compliquées qu'on obtient dans l'expérience de la pluie de feu, doivent être aussi attribuées à des décharges alternées, et les figures simples à des décharges simples.

Dans une seconde Note ([1]), M. de Bezold emploie les figures de Lichtemberg à l'étude des décharges électriques dans des cas assez compliqués, représentés par de nombreuses figures que nous ne pouvons reproduire. On trouvera la traduction de cette Note dans les *Archives de Genève* ([2]).

Enfin, dans une troisième Note ([3]), il se sert du même procédé pour démontrer que l'étincelle électrique est en général formée par une série de décharges partielles, ainsi qu'on le savait déjà par les expériences faites avec un miroir tournant.

24. Sur le pouvoir isolant des différentes espèces de verre; par M. F.-L. Ekman ([4]).

L'auteur collait sur une lame de verre deux bandes d'étain parallèles, l'une au milieu, l'autre sur les bords, et il recouvrait d'un vernis toute la surface du verre, excepté la partie comprise

([1]) *Ann. de Pogg.*, t. CXL, p. 541-552.
([2]) *Archives de Genève*, t. XL, p. 360-366.
([3]) *Ann. de Pogg.*, t. CXL, p. 552-560.
([4]) *Mémoires de Saint-Pétersbourg.* — *Philos. Magaz.*, t. XXXIX, p. 437-445.

entre les deux bandes. Celle du milieu était ensuite mise en communication avec le bouton d'une bouteille de Leyde, toujours également chargée, l'autre était mise en communication avec le sol; et l'on mesurait le temps que la bouteille mettait à se décharger.

NUMÉROS des verres.	CONTENANCE POUR 100			DURÉE DE LA DÉCHARGE.		ABSORPTION d'eau en deux heures.
	en soude	en potasse.	en alcali.	Verre nu.	Verre vernissé.	
1.......	1,9	11,2	14,1	h ″ 6=21600	h ″ 12=43200	mg 4,9
2.......	9,7	1,0	10,7	3060	5400	3,6
3.......	11,8	2,9	14,7	510	1080	″
4.......	13,8	0,4	14,2	50	60	6,9
5.......	15,6	1,0	16,6	12	40	8,0

Une première série d'expériences démontra d'abord que le verre était d'autant plus conducteur, qu'il contenait plus de soude. On obtint le même résultat en recouvrant de vernis la partie comprise entre les deux bandes d'étain, ce qui augmenta beaucoup le pouvoir isolant. Enfin, en déterminant la quantité d'eau absorbée par des poids égaux de verre pilé, on put se convaincre que la conductibilité du verre ne dépend pas seulement de la faculté qu'il a de condenser la vapeur d'eau; le verre n° 1 s'est montré plus isolant que le verre n° 2, et cependant il est plus hygroscopique. Le pouvoir isolant des différents verres paraît donc dépendre de leur composition, et il se montre d'autant plus grand, que les verres contiennent moins de soude. C'est pour cela sans doute que les glaces recherchées pour les machines électriques, sont les glaces de couleur verte; car leur couleur indique la prédominance de la potasse.

L'auteur s'est demandé si l'électricité glissait à la surface du verre ou si elle se transmettait à l'intérieur. Pour le savoir, il a déchargé la bouteille de Leyde à travers l'épaisseur du verre, au moyen de deux petits disques de feuilles d'étain collés de chaque côté de la lame. Si l'électricité se propageait par la surface, elle

aurait eu, dans ce cas, à parcourir un chemin double de celui qu'elle parcourait dans les premières expériences; si elle se propage à travers le verre, la distance à parcourir est beaucoup plus petite ($3^{mm},5$). L'expérience prouve que la décharge est beaucoup plus rapide dans le second cas que dans le premier, et il en faut conclure que l'électricité traverse le verre comme tout autre conducteur.

25. Procédé pour fixer et pour photographier les fantômes magnétiques; par M. Mayer [1].

On fixe ordinairement les fantômes magnétiques en pressant sur le carton où ils se sont produits, une feuille de papier enduite de gélatine ou d'une substance analogue, propre à retenir les grains de limaille. Ce procédé a l'inconvénient de déranger plus ou moins la position de ces grains. Si l'on induit le carton même avant l'expérience, les mouvements des grains de limaille sont gênés.

M. Mayer préfère verser sur une lame de carton une dissolution de cire à cacheter dans l'alcool; il la laisse sécher, y répand de la limaille, et produit le fantôme. Ensuite il échauffe la lame de manière à ramollir la cire à cacheter. En opérant sur du verre, on obtient une sorte de cliché facile à reproduire par la photographie, et propre à être projeté sur le tableau, dans un cours public.

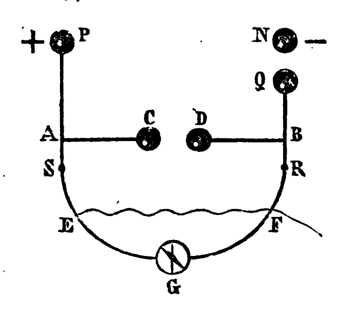
---

[1] *Philos. Magaz.*, t. XLI, p. 476-480.

III. — GALVANISME.

26. Sur le passage des courants d'induction et de disjonction à travers les gaz de différentes densités et entre les pôles de différentes formes; par M. E. Edlund (¹).

1. Reproduisons pour la troisième fois la figure de l'appareil employé par l'auteur (²).



P et N sont les deux pôles d'une machine de Holtz; NQ est l'interrupteur où se produit la décharge. Le courant parti du pôle P, que nous supposons positif, se bifurque en A ; une partie donne une étincelle en CD, tandis que le reste, parcourant le fil AGB, agit sur le galvanomètre G, décrit au Mémoire précédent. L'expérience prouve que l'action du courant direct sur le galvanomètre est si faible, qu'il n'est pas nécessaire d'en tenir compte. Mais ce courant n'est heureusement pas le seul qui agisse sur le galvanomètre. Dans son premier Mémoire, M. Edlund a montré que l'étincelle, sous quelque forme qu'elle se produise, était le siége d'une force électromotrice inverse; ainsi, quand l'étincelle part de C en D, il en résulte un courant qui va de D en C, puis en AG, traversant le galvanomètre dans le même sens que le courant direct; c'est ce courant que M. Edlund appelle le *courant de disjonction*. De plus, il y a une bobine dans le galvanomètre, et

(¹) *Mémoire présenté à l'Académie de Stockholm le* 13 *octobre* 1869. — *Ann. de Pogg.*, t. CXXXIX, p. 353-379. — *Archives de Genève*, t. XXXIX, p. 5-37.

(²) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4ᵉ série, t. XV, p. 481, et t. XVII, p. 499.

cette bobine est parcourue par des extra-courants de sens contraire, chaque fois que le courant direct et le courant de disjonction commencent ou finissent.

Si ces deux extra-courants traversaient avec la même facilité la couche d'air CD, ils se détruiraient et seraient sans effet sur le galvanomètre. Mais il n'en est pas ainsi; M. Edlund a démontré, dans son second Mémoire, que l'étincelle faisait soupape et ne livrait passage qu'au courant de même sens qu'elle, c'est-à-dire au courant qui va de C en D, ou en sens inverse du courant de disjonction. Ainsi, le galvanomètre, que nous avons reconnu insensible au courant principal, qui parcourt le circuit PAGBQN, reçoit en outre deux courants de sens contraire, qui tous les deux traversent la couche de gaz CD, savoir : le *courant de disjonction*, qui passe de D en C, et l'extra courant inverse, qui va de C en D, et que l'auteur appelle le *courant d'induction*. Pour étudier le premier, il faut se débarrasser du second, et c'est ce que M. Edlund a cherché à faire, en le dérivant par le pont EF, qui communique avec la terre en F.

Il faut, pour obtenir ce résultat, que la résistance du pont EF soit convenablement choisie, qu'elle soit petite par rapport à la résistance de la couche de gaz CD, et grande par rapport à la résistance du galvanomètre. Si, en effet, la résistance du pont est petite par rapport à celle de l'étincelle, les deux extra-courants ne passeront pas par CD, ils traverseront tous les deux le pont en sens contraire et n'agiront plus sur le galvanomètre : si, en outre, la résistance du pont est grande par rapport à celle du galvanomètre, le courant de disjonction abandonnera le pont pour passer presque tout entier par le galvanomètre.

Tout ceci est affaire de tâtonnements. L'auteur a trouvé qu'un pont de 27 centimètres en fil de maillechort, de $0^{mm},7$ de diamètre, remplissait suffisamment ce double but, et voici comment il s'est assuré qu'en effet les deux extra-courants n'affectaient plus le galvanomètre.

Une bobine identique à celle du galvanomètre fut placée entre G et F, ce qui doublait l'influence des extra-courants, sans modifier sensiblement la résistance du circuit principal, celle de la bobine étant insignifiante par rapport à celle de la courbe de gaz

CD. La déviation du galvanomètre resta sensiblement la même. Ainsi quand on doublait l'influence de l'extra-courant, le galvanomètre donnait les mêmes indications ; donc cette influence était nulle. Cela pouvait tenir à une relation accidentellement favorable des résistances : on doubla alors la résistance du rhéostat, placé en R. La déviation du galvanomètre diminua, mais l'influence de la bobine additionnelle fut encore nulle. Le résultat fut le même lorsque l'on interposa en CD un gaz raréfié. Il faut en conclure que, dans tous les cas, les courants d'induction sont éliminés, et que la déviation galvanométrique sera uniquement produite par le courant de disjonction. Cette déviation, qu'on mesurait par la méthode de la réflexion, était assez petite pour qu'on pût la considérer comme proportionnelle à la quantité du courant de disjonction; mais pour pouvoir en déduire la force électromotrice de ce courant, il eût fallu mesurer la résistance de l'intervalle CD, et c'est ce que l'auteur n'a pas fait.

2. Pour étudier le courant de disjonction dans différents gaz, M. Edlund plaçait dans l'intervalle CD un tube de 12 centimètres de longueur sur 7 de large, fermé par des plaques de laiton et tenant parfaitement le vide. Ces plaques étaient traversées par des tiges en laiton terminées par des électrodes de forme diverse. Ces électrodes furent d'abord des boules de même dimension, et l'on introduisit successivement dans le tube différents gaz secs ou humides. En prenant les rapports des déviations, on a obtenu pour la mesure des courants de disjonction les nombres suivants :

Air humide	100
Air sec	127
Acide carbonique sec	238
Hydrogène sec	237

Il est probable que si le courant de disjonction augmente par la dessiccation du gaz, cela tient à ce que la tension doit devenir plus forte pour que l'étincelle se produise.

3. L'auteur a ensuite cherché comment ce courant variait avec la densité du gaz. Voici le résumé des expériences faites sur trois gaz différents :

PRESSION DU GAZ.	COURANT DE DISJONCTION DANS		
	l'air sec.	l'acide carbonique sec.	le gaz d'éclairage.
mm 760................	100	100	100
140................	15	14	70
80................	34	75	63
40................	46	33	63
20................	47	60	59
4 à 7................	137	63	115

Il n'y a rien à tirer de ces expériences, qui sont d'ailleurs peu précises, si ce n'est ce fait général que le courant de disjonction varie avec la pression, suivant une loi très-compliquée et qu'il est minimum pour une certaine pression qui dépend de la nature du gaz.

4. Dans l'arc voltaïque comme dans la décharge de la machine de Holtz, le pôle positif s'altère plus que le négatif. Si donc l'une des électrodes est une plaque et l'autre une pointe, l'arrachement des particules du métal sera le plus grand lorsque la plaque sera positive, et comme, suivant M. Edlund, c'est ce travail moléculaire qui produit la force électromotrice, il en résulte que le courant de disjonction doit être le plus fort lorsque la plaque est positive. On trouve, en effet :

LONGUEUR DE L'ÉTINCELLE.	COURANT DE DISJONCTION.		RAPPORTS.
	Plaque positive.	Plaque négative.	
mm 1....................	12,0	8,1	1,48
2....................	26,2	19,2	1,36
3....................	47,5	37,6	1,26

La différence entre les deux courants de disjonction diminue lorsque le travail moléculaire de la plaque diminue, comme lors-

qu'on la remplace par une surface de mercure. On trouve même dans ce cas un résultat inverse du précédent, mais cela tient à ce que le courant de disjonction est plus fort lorsque l'étincelle se produit entre deux surfaces de laiton que lorsqu'elle part entre deux surfaces mercurielles.

5. Dans son second Mémoire([1]), M. Edlund a montré que l'étincelle forme soupape pour les extra-courants produits par les bobines qui se trouvent dans le circuit, et que le seul qui traverse l'étincelle, lorsque le pont EF est enlevé, est celui qui marche dans le même sens qu'elle, c'est-à-dire de C en D. Cette assertion était trop absolue, le second courant n'étant pas entièrement supprimé : on s'en aperçoit à l'aspect de l'étincelle, qui se trouve affaiblie par ce courant. Si, en effet, on place une bobine entre F et D, l'intensité de l'étincelle est diminuée par l'induction, ce qui prouve que l'extra-courant de fermeture, ou inverse, traverse en partie l'intervalle CD en sens contraire de l'étincelle : cette intensité est au contraire augmentée, si la bobine est placée entre B et F. Ceci ne peut être bien compris que par les lecteurs qui voudront bien se reporter au Mémoire cité.

6. L'auteur examine ensuite le cas où le courant de disjonction traversant une spirale produit une induction dans une spirale voisine. Cette induction est nécessairement composée de deux courants égaux de sens contraire, et, par conséquent, un galvanomètre placé sur cette seconde spirale doit rester en repos. Mais si le circuit induit est coupé en un certain point, de manière que les deux courants ne puissent passer qu'en produisant une étincelle, la déviation du galvanomètre indique que le courant induit qui traverse la couche d'air est le courant direct, ou celui qui est de même sens que le courant de la décharge.

27. Sur les forces électromotrices développées au contact des différents métaux; par M. E. Edlund ([2]).

Le nouveau Mémoire de M. Edlund repose sur la théorie du *phénomène de Peltier*, déduite des principes de la thermodynamique; mais en relisant l'analyse que j'ai faite de cette théorie

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XVII, p. 500.
([2]) *Ann. de Pogg.*, t. CXL, p. 435-451.

dans la Revue de décembre 1869 [1], je m'aperçois que je n'ai pas été assez clair, et je me crois obligé de revenir sur ce sujet.

L'idée fondamentale de cette théorie est que la force électromotrice, c'est-à-dire la cause du mouvement électrique, n'est qu'une transformation du mouvement calorifique ou de la chaleur, de même que la chaleur elle-même n'est qu'une transformation du mouvement moléculaire.

Pour bien le comprendre, réfléchissons d'abord à ce qui se passe dans une pile hydro-électrique.

Supposons que nous ayons mis dans un vase en verre contenant de l'eau acidulée une lame de zinc et une lame de platine isolées l'une de l'autre : le zinc passera à l'état de sulfate, l'hydrogène de l'eau se dégagera, il y aura un certain travail chimique accompli; mais en même temps il y aura dégagement de chaleur, et si nous mesurons la chaleur produite, nous trouverons qu'elle est de 18362 calories par chaque gramme d'hydrogène dégagé. Telle est la mesure de la chaleur équivalente au travail chimique dans cette circonstance.

Si maintenant nous réunissons la lame de zinc à la lame de platine par un fil conducteur et si nous recommençons notre expérience, nous trouverons dans le vase moins de 18362 calories par gramme d'hydrogène; il n'y en aura plus que la moitié, par exemple, si la résistance du fil est égale à celle du couple, liquide et métal compris. Mais en même temps que la chaleur aura disparu, nous observerons que le fil est parcouru par un courant, et nous devrons considérer ce courant, ou la force électromotrice qui l'a produit, comme n'étant pas autre chose qu'une transformation de la chaleur disparue.

Ce courant à son tour surmonte des résistances, et le travail électrique se transforme en chaleur; si nous avons soin de ne rien perdre, nous retrouverons dans le conducteur toute la chaleur disparue dans l'électromoteur, de façon que la chaleur observée dans la totalité du circuit sera précisément égale à celle qui a été dégagée par les actions chimiques, le courant ayant pour fonction unique de distribuer cette chaleur dans toutes les parties du circuit proportionnellement à leurs résistances.

---

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XVIII, p. 463.

Ainsi il n'y a pas de courant produit s'il n'y a pas de chaleur détruite dans l'électromoteur; le courant est une transformation de la chaleur disparue, et il peut la reproduire à son tour : voilà ce que nous enseigne l'étude des piles hydro-électriques.

Il en est absolument de même dans les piles thermo-électriques. Dans un circuit bismuth-antimoine, il y a production de courant toutes les fois que les deux soudures ne sont pas à la même température; l'échauffement des autres parties du circuit étant indifférent, nous devons considérer les soudures comme des électromoteurs. Or, si nous examinons la soudure chaude, nous la voyons qui se refroidit à mesure que passe le courant, indépendamment du refroidissement qu'elle subirait par les influences extérieures : le courant thermo-électrique est donc accompagné aussi d'une disparition de chaleur dans l'électromoteur, et comme ici il n'y a pas d'action chimique pour réparer cette perte de chaleur, l'électromoteur se refroidit.

Dans tout ce qui précède, j'appelle *électromoteur* la partie du circuit qui est le siége de la force électromotrice, c'est-à-dire de la production du courant, et d'un courant dont le sens est défini. Dans le couple zinc-liquide-platine, la force électromotrice pousse le courant du zinc au platine à travers le liquide, et c'est pour cela que Volta a appelé le zinc le *métal positif*. Dans le couple bismuth-antimoine, la force électromotrice pousse le courant du bismuth à l'antimoine à travers la soudure chaude, et c'est pour cela que Seebeck a appelé le bismuth le *métal positif*. Les courants qui traversent les couples dans ce sens sont les *courants directs;* ces mêmes couples peuvent être traversés par des *courants inverses*, mais qui ne sont plus produits par leurs forces électromotrices, cela est évident.

Si l'on considère toute la chaleur Q transformée en un courant qui traverserait un circuit de résistance R avec l'intensité I, et si l'on désigne par A une constante convenablement choisie, on a, d'après la loi de Joule,

$$Q = ARI^2.$$

Et cette chaleur est précisément celle que le courant transporte ou développe dans le circuit tout entier. Remarquons en passant que, d'après la théorie mécanique de la chaleur, RI^2 est le travail

accompli par le courant, de façon que si l'on choisissait bien les unités de résistance et d'intensité, ce travail serait exprimé, comme tous les autres, en kilogrammètres, et la constante A serait précisément l'équivalent calorifique du kilogrammètre. J'espère pouvoir un jour entretenir les lecteurs des *Annales* de ce sujet important.

Dans la formule ci-dessus, le produit RI mesure la force électromotrice E, de sorte qu'on peut aussi représenter la chaleur transformée en courant dans l'électromoteur par l'équation

$$Q = AEI.$$

Si nous avons sur le même circuit deux électromoteurs de même sens, la chaleur transformée en courant, pour être ensuite reproduite par lui, sera donnée par l'équation

$$Q' = A(E + E')I',$$

et il disparaîtra AEI' dans le premier électromoteur et $AE'I'$ dans le second. Mais si le second est une soudure de deux métaux hétérogènes, la chaleur disparue ne pourra être empruntée qu'à la soudure elle-même, qui se refroidira. Ainsi quand un *courant direct* traverse une soudure thermo-électrique, il la *refroidit*. C'est ce qui arrive par exemple pour les courants qui traversent une soudure bismuth-antimoine en allant du premier métal au second, ce qui est le premier cas du *phénomène de Peltier*. La théorie nous apprend en outre que la chaleur disparue est proportionnelle à $E'I'$ ou au produit de la force électromotrice du couple par l'intensité du courant qui le traverse.

De même, si les électromoteurs sont de sens contraire, la cha leur transformée sera exprimée par l'équation

$$Q' = A(E - E')I'.$$

Dans le premier électromoteur il doit disparaître AEI', et c'est trop pour le courant produit; dans le second électromoteur, il doit donc se reproduire une quantité de chaleur égale à $AE'I'$, qui l'échauffera. Ainsi, quand un *courant inverse* traverse une soudure thermométrique, il *l'échauffe*. C'est ce qui arrive par exemple pour les courants qui traversent une soudure bismuth-

antimoine, en allant du second métal au premier, et c'est le second cas du *phénomène de Peltier*. La théorie nous apprend en outre que la quantité de chaleur produite est dans ce cas, comme dans le premier, proportionnelle à E'I'.

Notons en passant que l'échauffement ou le refroidissement des soudures thermométriques est proportionnel à l'intensité du courant qui les traverse, ce qui est la loi de Quintus Icilius, et résumons-nous en disant :

Dans une soudure thermométrique, ou formée par deux métaux hétérogènes, les quantités de chaleur *détruites* ou *produites* par des courants *directs* ou *inverses* sont proportionnelles au produit de la force électromotrice du couple par l'intensité du courant qui le traverse :

$$Q = AEI.$$

Tel est le principe de la méthode employée par M. Edlund, dans son nouveau travail, pour déterminer les forces électromotrices dues au contact des métaux. Elle consiste à déterminer Q et I ; le quotient de ces deux quantités est proportionnel à E.

Le courant était fourni par une pile de 5 éléments Bunsen. Son intensité se mesurait à la boussole des tangentes.

La chaleur à la soudure se déterminait en plaçant cette soudure dans un gros thermomètre à air. Le réservoir de ce thermomètre est un cylindre en cuivre mince (125 millimètres de long sur 80 millimètres de large). Il est placé horizontalement : au centre des bases sont soudés deux tubes de cuivre dans lesquels on introduit le couple thermométrique, de telle sorte que la soudure soit au centre du cylindre ; des bouchons tiennent les deux fils du couple, et les isolent du reste de l'appareil. Sur l'une des bases est soudé en outre un troisième tube muni d'un robinet et dans lequel est mastiqué un tube de verre incliné de 5 degrés sur l'horizon, terminé par un réservoir ouvert et contenant une colonne d'alcool coloré ou de cognac. L'appareil ressemble donc jusqu'ici à un gros thermomètre de Riess ; il s'en distingue surtout, parce que le réservoir est entouré d'un vase à double paroi, contenant de l'eau et destiné à régulariser le rayonnement ; ce réservoir est partout à 35 millimètres du réservoir d'air.

Lorsque l'équilibre de chaleur est bien établi, la colonne li-

quide s'arrête à une certaine division δ. Si alors on fait passer le courant, la colonne se déplace et s'arrête à une autre division n; $n - \delta$ est alors proportionnel à l'excès de température du réservoir du thermomètre sur l'air ambiant, et comme cet excès est petit, $n - \delta$ est proportionnel à la quantité de chaleur perdue dans l'unité de temps, laquelle est précisément égale à celle que le fil reçoit du courant. Or, en désignant par r la résistance du fil intérieur, cette quantité est égale à $ArI^2 + AEI$, si la soudure s'échauffe, ou si le courant est inverse. On a donc, en représentant par K une constante,

$$ArI^2 + AEI = k(n - \delta).$$

Si le courant refroidit la soudure, la colonne liquide s'arrête à une autre division n', et l'on a

$$ArI^2 - AEI = k(n' - \delta).$$

On conclut de là

$$2AEI = k(n - n'),$$

ou enfin, en choisissant convenablement les unités, et en appelant α la déviation de la boussole,

$$n - n' = E \operatorname{tang} \alpha.$$

La force électromotrice est donc le coefficient par lequel il faut multiplier la tangente de la déviation de la boussole pour avoir la marche du thermomètre, quand le courant d'inverse devient direct dans le fil intérieur. On a ainsi trouvé, pour les couples suivants, dans lesquels le métal positif est toujours nommé le premier :

Cuivre-fer........	E = 17,83	ou bien	24,93
Platine-cuivre.....	7,37	»	10,30
Maillechort-cuivre..	15,57	»	21,77
Bismuth-cuivre....	141,30	»	197,60

Si dans les circuits thermométriques formés par les métaux précédents on détermine directement les forces électromotrices

correspondant à une même différence de température des soudures, par exemple à 10 degrés, on trouve

Cuivre-fer...............	24,93
Platine-cuivre............	8,23
Maillechort-cuivre........	23,18
Bismuth-cuivre...........	92,27

Cette série est d'accord avec la précédente, excepté pour le couple bismuth-cuivre. On se rappelle que les expériences de M. Leroux ont porté précisément sur ce couple et l'ont fait rentrer dans la loi commune ([1]). La différence constatée par M. Edlund n'a rien qui doive nous étonner; car la force électromotrice E dépend non-seulement de la nature des métaux en contact, mais encore de leur température, et rien ne prouve que, dans les premières expériences, la température des soudures ait été de 10 degrés, comme dans les secondes.

28. **Sur la mesure de quelques forces électromotrices d'éléments hydro-électriques et thermo-électriques; par M. F. Kohlrausch** ([2]).

Les forces électromotrices sont déterminées par la méthode de compensation de Poggendorff ([3]). Elles se calculent par la formule ordinaire $E = RI$; malheureusement l'auteur n'a pas pris pour mesurer R et I les unités naturelles, c'est-à-dire celles qui permettent d'évaluer directement le travail du courant en kilogrammètres. L'unité d'intensité est bien celle de Weber ([4]), qui est naturelle, mais l'unité adoptée pour la résistance est artificielle; c'est celle de Siemens, c'est-à-dire la résistance d'une colonne de mercure à zéro, qui aurait 1 mètre de long et 1 millimètre carré de section.

L'intensité du courant se mesure à la boussole des tangentes. La formule adoptée par l'auteur est un peu différente de celle que nous avons donnée précédemment ([5]), parce qu'il tient compte

---

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. X, p. 201.
([2]) *Ann. de Pogg.*, t. CXLI, p. 456-460.
([3]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XVIII, p. 457.
([4]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XIX, p. 490.
([5]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XIX, p. 492.

des dimensions de la couche de fil qui entoure la boussole. Il appelle $2a$ sa largeur, $2b$ sa hauteur; r est toujours le rayon moyen des n tours de fil, l la distance des pôles de l'aiguille, et T la composante horizontale du magnétisme terrestre. On a alors

$$I = \frac{rT}{2n\pi}\left(1 + \frac{1}{2}\frac{a^2}{r^2} - \frac{1}{3}\frac{b^2}{r^2} - \frac{3}{16}\frac{l^2}{r^2}\right)\operatorname{tang}\alpha\left(1 + \frac{15}{16}\frac{l^2}{r^2}\sin^2\alpha\right).$$

Les données sont ici

$$n = 24,\quad r = 258^{mm},4,\quad 2a = 27^{mm},\quad 2b = 9^{mm},4,$$
$$l = 20^{mm},\quad T = 1,902,$$

et par conséquent l'intensité mesurée en grandeur absolue est

$$I = 1,631 \operatorname{tang}\alpha\,(1 + 0,020 \sin^2\alpha).$$

M. Kohlrausch a mesuré les forces électromotrices de trois couples hydro-électriques :

1° Élément de Grove, platine dans l'acide azotique concentré, et zinc amalgamé dans l'acide sulfurique de densité 1,06,

$$E = 19,98;$$

2° Élément de Daniell, cuivre dans le sulfate de cuivre concentré, et zinc comme précédemment,

$$E = 11,71;$$

3° Élément à un liquide, cuivre et zinc comme précédemment,

$$E = 10,82.$$

En mesurant la force électromotrice de l'élément de Grove par la méthode de Ohm, c'est-à-dire en intercalant une résistance dans le circuit, il a trouvé seulement 19,09, ce qu'il attribue à l'affaiblissement de la force électromotrice par le passage du courant.

Si nous rapprochons ces nombres de ceux que nous avons rapportés dans ces *Annales*, d'après M. Valtenhofen [1], nous trou-

---

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XIV, p. 497.

vons que le rapport des forces électromotrices des deux éléments Grove et Daniell, qui est ici de 1,70, est d'accord avec les déterminations faites antérieurement.

M. Kohlrausch a encore déterminé, par la méthode de compensation de Poggendorff, les forces électromotrices des trois éléments thermométriques : maillechort-cuivre, cuivre-fer, maillechort-fer. La troisième est sensiblement la somme des deux autres, ce qui doit être; mais le rapport des deux premières est très-différent de celui qu'a trouvé M. Edlund dans le travail précédent. Je n'en conclus rien; je remarque seulement que la compensation d'un élément thermométrique par un élément de Grove est une opération qui me paraît bien difficile, et je ne suis pas étonné qu'elle ait fourni des résultats singuliers.

29. **Sur les constantes de la pile Leclanché; par J. Muller** (¹).

L'élément Leclanché appartient au type de ces piles, inventées par M. de la Rive, dans lesquelles le liquide oxydant est remplacé par un peroxyde doué de propriétés analogues. Le vase poreux contient un cylindre de charbon, entouré d'un mélange de grains de charbon et de peroxyde de manganèse, le tout imprégné d'une dissolution concentrée de sel ammoniac. La même dissolution entoure le vase poreux, et reçoit un bâton de zinc amalgamé.

M. Müller a mesuré la force électromotrice de cet élément, et l'a trouvée égale à 0,896 de celle de l'élément Daniell; M. Leclanché l'avait trouvée plus forte et égale à 1,38 D. La différence s'explique par les variations de la polarisation, qui est très-grande dans cette pile. En enlevant le peroxyde de manganèse et le remplaçant par du charbon, la force électromotrice devient plus petite; elle est réduite à 0,513 D.

La résistance de l'élément employé par M. Müller était de 1,89 fois l'unité Siemens; M. Leclanché l'avait trouvée beaucoup plus grande et égale à 4 : les deux éléments étaient donc fort différents.

(¹) *Ann. de Pogg.*, t. CXL, p. 308-311.

30. Sur la construction d'une grande résistance électrique; par M. E. Philipps (¹).

Sur une lame de caoutchouc durci, tracez à la plombagine un rectangle de 6 pouces de long sur $\frac{1}{4}$ de pouce de large, et fixez des vis de pression aux extrémités : vous aurez là un conducteur dont la résistance est égale à deux millions d'unités de l'Association britannique, et variera peu avec la température.

31 à 35. Sur l'induction.

Voir les cinq articles de la Revue d'avril.

36. Sur la vitesse de propagation des actions électrodynamiques par M. Helmholtz (²).

Les actions que les courants électriques exercent à distance ne sont pas instantanées; mais la vitesse avec laquelle leur influence se propage à travers l'espace est loin d'être connue. Tandis que les uns, comme MM. Neumann et Maxwell, considèrent cette vitesse comme très-voisine de celle de la lumière, M. Blaserna, dans le Mémoire que nous avons analysé (³), trouve que l'action inductrice se propage avec des vitesses très-petites, 550 mètres par seconde dans l'air, et 330 mètres dans la gomme laque. M. Helmholtz a cherché à éclaircir ce point délicat. Nous n'analyserons pas son Mémoire, qui est traduit intégralement dans la *Revue des cours scientifiques* (⁴), nous nous contenterons de citer sa conclusion :

Si les actions électrodynamiques se propagent véritablement avec une vitesse déterminable, il faut que cette vitesse soit supérieure à 314 kilomètres par seconde.

(¹) *Philos. Magaz.*, t. XL, p. 41.

(²) *Monatsbericht* de mai 1871.

(³) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4ᵉ série, t. XXII, p. 500.

(⁴) Numéro du 7 octobre 1871.

RECHERCHES SUR LA TEMPÉRATURE DE CONGÉLATION DES DISSOLUTIONS SALINES;

PAR M. DE COPPET.

I. — *Historique.*

La température de congélation des dissolutions aqueuses a fait, dès l'an 1788, l'objet d'un important travail de Blagden ([1]). Ses recherches supportent très-bien la comparaison avec celles de ses successeurs, tant par l'exactitude d'une partie des données expérimentales, que par la justesse des conclusions théoriques.

Blagden savait déjà que le point de congélation d'une dissolution aqueuse est inférieur à celui de l'eau pure. Il chercha d'abord une relation entre cet abaissement et le degré de concentration de la dissolution, et trouva, pour les dissolutions de plusieurs substances salines (chlorures de sodium et d'ammonium, azotate de potasse, etc.), que *l'abaissement du point de congélation est proportionnel à la quantité de substance dissoute.*

Si nous désignons par C l'abaissement du point de congélation exprimé en degrés centigrades, et par M la proportion de substance dissoute pour 100 grammes d'eau, nous dirons que, d'après les recherches de Blagden et pour les substances en question, le rapport $\frac{C}{M}$ est *constant* pour chaque substance, quel que soit le degré de concentration de la dissolution.

Pour les dissolutions d'autres substances (carbonate de

([1]) *Experiments on the effect of various substances in lowering the point of congelation in water, by* Charles Blagden. (*Phil. trans. of the Roy. Soc. of London*, vol. LXXVIII, p. 277).

potasse, acide sulfurique, ammoniaque, alcool, etc.), il ne trouva pas la relation simple dont nous venons de parler. L'abaissement du point de congélation est plus considérable pour certaines de ces substances, moins considérable pour d'autres ([1]), que ne l'exigerait la simple proportionnalité avec la quantité de substance dissoute. Il en résulte que les valeurs successives du rapport $\frac{C}{M}$, correspondantes aux valeurs croissantes de M, forment une progression tantôt *croissante*, tantôt *décroissante*.

Blagden observa que les dissolutions aqueuses peuvent, tout comme l'eau pure, demeurer liquides au-dessous de leur point de congélation. Il remarqua en outre que certaines dissolutions salines peuvent être refroidies au-dessous de leur point de congélation et au-dessous de leur point de saturation normale, sans qu'il y ait formation de glace, ni précipitation de sel à l'état solide. Pour nous servir d'expressions modernes, ces dissolutions étaient à la fois à l'état de *surfusion* et de *sursaturation*.

Blagden trouva que le contact d'une parcelle de glace avec une dissolution saline refroidie au-dessous de son point de congélation entraîne *toujours* la formation de la glace, mais que le contact d'une parcelle solide du sel en dissolution ne provoque pas la congélation. Il n'eut pas l'idée d'essayer l'effet du sel solide sur la dissolution sursaturée, mais il dit que si, pour une raison quelconque, la précipitation de l'excès du sel a une fois commencé, la présence d'une partie de ce sel à l'état solide « semble beaucoup hâter la déposition du restant ([2]). »

([1]) Blagden n'admet ce dernier cas qu'avec réserve.

([2]) M. Frankenheim est dans l'erreur cependant lorsqu'il attribue à Blagden la découverte de la sursaturation (*Ann. de Pogg.*, t. XXXIX, p. 378). Longtemps auparavant, la sursaturation de la dissolution de sel de Glauber avait été observée et décrite par Romieu, et il existe d'autres observations encore plus anciennes sur la « cristallisation subite », etc.

Blagden fit aussi des expériences sur la température de congélation des dissolutions salines *saturées*, et sur celle des mélanges réfrigérants d'un sel avec de la neige. Il trouva que, pour un seul et même sel, ces deux températures sont sensiblement égales. Sa théorie des mélanges réfrigérants est la même que celle de M. Rüdorff [1], et il en tire comme conséquence la proposition déjà énoncée par De Luc et confirmée par ses propres expériences, à savoir que « *le plus grand froid qu'on puisse obtenir par le mélange d'un sel avec de la glace ou de la neige doit être celui auquel la dissolution saturée de ce même sel se congèle.* »

Depuis Blagden la question de la température de congélation des dissolutions aqueuses a été reprise par Despretz [2], par M. L. Dufour [3] et par M. Rüdorff [4]. Ces auteurs ne semblent avoir eu qu'une connaissance imparfaite du travail de Blagden. M. Rüdorff paraît même l'avoir ignoré complétement, car il n'y a point fait allusion dans ses Mémoires.

A l'occasion de son travail sur le *maximum de densité des dissolutions aqueuses* [5], Despretz a observé la température de congélation des diverses dissolutions dont il avait étudié les variations de volume. Malheureusement il n'a indiqué le plus souvent que ce qu'il appelle la « *température de la congélation à l'état d'agitation* », c'est-à-dire la température à laquelle la dissolution refroidie au-dessous de son véritable point de congélation peut, par l'agitation au libre contact de l'air, être amenée à geler spontanément. Or cette température de congélation à l'état d'agitation

---

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CXXII, p. 338.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. V, p. 19 (1837).

(3) *Bull. de la Soc. vaudoise des sc. natur.*, n° 47 (1860).

(4) *Ann. de Pogg.*, t. CXIV, p. 63; t. CXVI, p. 55; t. CXXII, p. 337 (1861-64).

(5) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. LXX, p. 49.

n'est point fixe; elle peut varier, d'une expérience à l'autre, de plusieurs degrés pour une seule et même dissolution. La véritable température de congélation, ainsi que Despretz lui-même la définit dans un autre Mémoire [1], est la « *température stationnaire et constante pour le même corps, marquée par le thermomètre, quand le passage à l'état solide commence, ou plutôt est commencé... Défini ainsi, le point de congélation est le même que celui de fusion; c'est le point correspondant au zéro de la glace et de l'eau....* Quel que soit l'abaissement au-dessous de la température de la congélation, la température revient toujours la même au moment de la congélation, à quelques centièmes près. » Ce véritable point de congélation, il ne l'a indiqué que pour les dissolutions des carbonates de potasse et de soude, et des chlorures de sodium et de calcium. De ces expériences, et d'autres dont les résultats numériques n'ont pas été publiés, il conclut que l'abaissement du point de congélation est « à peu près » proportionnel à la quantité de matière dissoute. Un examen attentif des chiffres fournis par Despretz fait voir cependant que, pour le chlorure de calcium, le point de congélation de la dissolution de plus en plus concentrée est sensiblement *plus bas* que ne l'exigerait la proportion de matière dissoute.

Les recherches de M. Dufour avaient essentiellement pour but de déterminer si, dans la congélation d'une dissolution aqueuse de matière solide, il y a ou non séparation complète de l'eau et de la matière solide. Il a fait aussi quelques observations sur la température de congélation, et a conclu de ses expériences, que « dans la congélation d'une dissolution aqueuse de corps solide, il n'y a jamais une séparation complète de la matière solide et du liquide; » et que « l'abaissement du point de congélation pour des dissolutions à doses inégales d'une même substance est sou-

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. V, p. 19.

vent sensiblement proportionnel à la quantité de substance dissoute. Il y a toutefois des exceptions à cette loi. »

Le travail le plus complet sur le sujet qui nous occupe est celui de M. Rüdorff. D'après lui, les substances salines et autres qui sont en dissolution dans l'eau, s'y trouvent, les unes à l'état *anhydre*, les autres combinées avec un certain nombre d'équivalents d'*eau d'hydratation*. Si l'on considère cette eau d'hydratation comme faisant partie intégrante de la substance dissoute, on trouve alors d'une manière générale, pour toutes les dissolutions aqueuses, que *l'abaissement de leur point de congélation est proportionnel à la quantité de substance dissoute*.

M. Rüdorff a employé, pour ses expériences, des substances anhydres et des substances contenant un nombre déterminé d'équivalents d'eau de cristallisation. En désignant par C l'abaissement du point de congélation produit par une quantité M de substance dissoute dans 100 grammes d'eau, il a toujours trouvé que les valeurs successives du rapport $\frac{C}{M}$ correspondantes à des valeurs croissantes de M sont, ou *constantes*, ou en progression *croissante*. Dans ce dernier cas, M. Rüdorff admet que la substance, au moment d'entrer en dissolution, se combine avec un certain nombre r d'équivalents d'eau d'hydratation. Pour la recherche de r, il a développé la formule suivante :

$$r = \frac{100 A (M'C'' - M''C')}{9 M'M'' (C'' - C')},$$

dans laqnelle A désigne le poids atomique de la substance employée pour préparer la dissolution ; M′ et M″, deux valeurs particulières de M pour lesquelles on a déterminé, par l'expérience, les abaissements respectifs des points de congélation C′ et C″. A l'aide de cette formule, on peut calculer le nombre d'équivalents d'eau qu'il faut supposer chimiquement combinés avec le corps employé à préparer la

dissolution, pour que, en appelant M_r la proportion pour 100 d'eau de cette nouvelle combinaison hydratée, on obtienne un rapport $\frac{C}{M_r}$ qui soit constant pour toutes les valeurs de M, ou, ce qui revient au même, pour que l'abaissement du point de congélation soit proportionnel à la quantité en poids de la combinaison hydratée (hypothétique) en dissolution.

M. Rüdorff exprime la relation entre C et M par une équation de la forme

$$C = hM,$$

dans laquelle h est une constante qu'on détermine pour chaque substance en particulier, en prenant la moyenne des valeurs du rapport $\frac{C}{M}$ fournies par les expériences.

Pour le chlorure de sodium, M. Rüdorff donne deux formules. La première,

$$C = 0{,}600M,$$

dans laquelle M exprime la proportion de sel anhydre NaCl pour 100 d'eau, est valable pour les dissolutions dont la concentration ne dépasse pas $M = 14$. Pour les dissolutions plus concentrées, on ne retrouve plus la relation $\frac{C}{M} = 0{,}600$, mais les valeurs de ce rapport deviennent de plus en plus considérables à mesure que la dissolution se concentre.

M. Rüdorff admet qu'à partir de $M = 14$, il s'opère un changement dans la constitution du sel en dissolution, par suite de l'abaissement de la température; que, dans ces dissolutions plus concentrées, le sel se trouve combiné avec une partie du dissolvant, à l'état de $NaCl, 2H^2O$. Si l'on désigne par M_2 la proportion de cette combinaison pour 100 d'eau, on a, d'après M. Rüdorff,

$$C = 0{,}342M_2.$$

Le cas le plus intéressant étudié par M. Rüdorff est celui du *chlorure cuivrique*. On sait que la couleur bleue de la dissolution peu concentrée de ce sel passe au vert dès que la concentration a dépassé une certaine limite. M. Rüdorff a conclu de ses expériences sur la congélation que cela tient à un changement dans la constitution du sel; la dissolution bleue contient la combinaison $Cu''Cl^2, 12H^2O$, et la dissolution verte la combinaison $Cu''Cl^2, 4H^2O$.

A la fin de son premier Mémoire, M. Rüdorff rappelle que les recherches de M. Wüllner [1] ont fait voir que *la différence de la tension des vapeurs émises par les dissolutions salines et de celle de la vapeur d'eau est proportionnelle à la quantité de sel dissous*. Pour que cette proportionnalité existe dans tous les cas, il est indispensable d'admettre que, dans quelques dissolutions salines, le sel se trouve à l'état anhydre, et que, dans d'autres, il est combiné avec une quantité d'eau déterminée. Aussi loin que s'étendent les recherches faites jusqu'à présent, les expériences de M. Wüllner sur la diminution de la force élastique de la vapeur et celles de M. Rüdorff sur l'abaissement du point de congélation ont abouti aux mêmes résultats quant à la constitution des dissolutions salines. M. Rüdorff croit donc que ces deux genres d'expériences offrent un *moyen de reconnaître si un sel se trouve, dans une dissolution, à l'état anhydre, ou combiné avec une quantité d'eau déterminée.*

II. — *Température de congélation des dissolutions salines dites « sursaturées ».*

Le but primitif de ce travail était de rechercher si les expériences sur l'abaissement de la température de congélation pourraient fournir quelque renseignement sur la constitution des dissolutions salines dites *sursaturées*.

---

[1] *Ann. de Pogg.*, t. CIII et CX.

Tout d'abord il était nécessaire de s'assurer si la température de congélation d'une dissolution sursaturée est un terme fixe. Quelques expériences préalables m'ont bientôt convaincu qu'il en est réellement ainsi. *Les dissolutions salines sursaturées, tout comme les dissolutions ordinaires, ont un point de congélation fixe, qui dépend de la nature du sel et du degré de concentration de la dissolution.*

Une expérience de M. Rüdorff semblait cependant indiquer le contraire. Il la décrit comme suit : « Trois dissolutions de carbonate de soude saturées à environ + 2 degrés C. furent refroidies jusqu'à — 3 degrés, et, sans qu'il y eût précipitation de sel, furent amenées à se congeler, en projetant dans le liquide une parcelle de glace. Le thermomètre marqua dans une de ces dissolutions — 2°,1, dans une autre — 2°,2, et dans la troisième — 2°,3 (¹). »

La dissolution de $Na^2CO^3, 10H^2O$ saturée à + 2 degrés C., contient un peu moins de 8 parties de carbonate de soude anhydre pour 100 d'eau (Mulder). La dissolution à 8 parties de sel anhydre se congèle, d'après mes expériences, à — 2°,8 (²). Au-dessus de cette température, du moins dans les conditions de cette expérience, il est *impossible* de faire congeler cette dissolution. La dissolution dont le point de congélation est — 2°,2 doit contenir, à peu de chose près, 6 parties de sel anhydre pour 100 d'eau, et elle représente une dissolution saturée de $Na^2CO^3, 10H^2O$ à environ — 1°,3. Je ne puis expliquer ces divergences qu'en supposant que les trois dissolutions dont parle M. Rüdorff n'étaient pas d'égale concentration, et qu'aucune d'entre elles n'était entièrement saturée à + 2 degrés C.

Dans le but de démontrer que, lors de la congélation des dissolutions salines, il y a séparation complète entre le sel et l'eau, M. Rüdorff décrit, entre autres, l'expérience sui-

---

(¹) *Ann. de Pogg.*, t. CXXII, p. 342.
(²) *Comparer* ci-après les données sur le carbonate de soude.

vante. Une fiole contenant une dissolution de sulfate de soude saturée à + 5 degrés C., par le col de laquelle passait un thermomètre dont la boule plongeait dans le liquide, fut bouchée avec du coton et agitée dans un mélange réfrigérant. La température de la dissolution, dit M. Rüdorff, « baissa au-dessous du point de congélation de la dissolution saturée de sulfate de soude (— 1°, 2), jusqu'à environ — 4 ou — 5 degrés. Le tampon de coton fut alors soulevé avec précaution, et une parcelle de glace projetée dans la dissolution. Il se sépara immédiatement une abondante quantité de glace, et le thermomètre remonta de 2 ou 3 degrés, ainsi que je l'ai observé pour les autres dissolutions salines. Il n'y eut pas alors de précipitation de sel, mais cette précipitation eut lieu immédiatement, dès qu'on introduisit, dans la dissolution en partie gelée, la plus petite trace de sulfate de soude solide. Cette circonstance parle très-décidément en faveur de l'opinion que, lors de la congélation d'une dissolution saline, il s'en sépare de la glace pure, et que la petite quantité de sel qu'on trouve dans celle-ci provient d'une partie de la dissolution qui y est mécaniquement renfermée, et non pas, comme le croit M. Dufour, de cristaux de sel. Car si, en même temps que la glace, il se séparait de la dissolution la plus petite trace de sel à l'état solide, sa présence entraînerait la précipitation de tout l'excès de sel dont la dissolution est surchargée. Si l'on projette un cristal de sulfate de soude dans la dissolution sursaturée de ce sel, qui se trouve en même temps refroidie au-dessous de la température de congélation, il se sépare du sel, mais non pas de la glace; d'où l'on voit que l'eau de cristallisation du sel est sans influence pour faire geler l'eau de la dissolution [1] ».

Cette expérience, quoique intéressante et importante au point de vue de la théorie de la sursaturation, ne peut servir,

---

[1] *Ann. de Pogg.*, t. CXVI, p. 58.

comme le croit M. Rüdorff, à prouver que la glace qui se sépare d'une dissolution saline ne contient pas de sel à l'état solide. La congélation d'une dissolution sursaturée a lieu de la même manière que celle d'une dissolution non saturée, et ne peut en aucune façon en être distinguée. Une dissolution saturée de $Na^2SO^4, 10H^2O$ à + 5 degrés C. contient, d'après M. Mulder, environ 6,4 parties de sel anhydre pour 100 d'eau. Sa température de congélation doit être, d'après mes expériences, à peu près — 1°,85 [1]. Dans l'expérience de M. Rüdorff, il a pu y avoir formation de glace sans précipitation de sel, uniquement parce que la température a baissé au-dessous du point de congélation de la dissolution *sursaturée* qu'il avait employée, et nullement, comme il semble le croire, parce que cette température était inférieure à celle de la congélation de la dissolution simplement *saturée* de $Na^2SO^4, 10H^2O$. De la dissolution dite *sursaturée* de sel Glauber, il peut se séparer, comme on sait, des cristaux de $Na^2SO^4, 7H^2O$, sans que pour cela l'état de sursaturation cesse. Il serait donc possible, quoique cela soit il est vrai peu probable, que la glace qui se sépare d'une dissolution sursaturée de sulfate de soude contînt des cristaux de $Na^2SO^4, 7H^2O$, ou de toute autre modification, à l'exception du sel Glauber. L'expérience de M. Rüdorff prouve seulement que la glace qui se sépare de la dissolution sursaturée de sulfate de soude ne contient certainement pas des cristaux de sel Glauber $Na^2SO^4, 10H^2O$ [2].

---

[1] *Comparer* ci-après les données sur le sulfate de soude.

[2] Je ne veux pas aborder ici la question si souvent débattue, à savoir, si la congélation d'une dissolution saline entraîne ou non une séparation complète entre le sel et le dissolvant. Que la glace qui se forme dans ces conditions soit douce dans un grand nombre de cas, et que le sel qu'elle paraît contenir ne provienne que d'une portion de la dissolution mécaniquement interposée, c'est ce que je crois très-probable. En est-il *toujours* ainsi? Quelques observations que j'ai faites, mais qui ne sont pas assez précises pour être décrites ici, m'ont inspiré des doutes à cet égard.

Quant aux résultats de mes expériences sur la température de congélation des dissolutions sursaturées, ils ne sont conciliables avec la théorie de M. Rüdorff qu'à la condition d'introduire dans celle-ci une ou deux hypothèses nouvelles. Pour les dissolutions sursaturées de sulfate et de carbonate de soude, j'ai trouvé $\frac{C}{M}$ *décroissant* avec M croissant [1]. Ce cas ne peut être expliqué qu'en admettant que les dissolutions contiennent un mélange de deux ou plusieurs modifications de ces sels, mélange dont les proportions relatives varient avec la température et le degré de concentration de la dissolution. Dans le double but de contrôler ces résultats et de rechercher si ce troisième cas $\left(\frac{C}{M}\text{ décroissant}\right)$ ne se présenterait pas pour certaines dissolutions non saturées, j'ai répété une partie des expériences de M. Rüdorff, et je me suis assuré que pour deux sels au moins (azotates de soude et d'ammonium), pour lesquels il a admis que le rapport $\frac{C}{M}$ est invariable, les valeurs de ce rapport, qui correspondent aux valeurs croissantes de M, forment en réalité une progression décroissante.

III. — *Abaissement de la température du maximum de densité des dissolutions salines au-dessous de* + 4 *degrés* C.

Despretz, en résumant les résultats de ses expériences sur le maximum de densité des dissolutions aqueuses, dit que « *l'abaissement de la température du maximum au-* » *dessous de* + 4 *degrés* C., *qui est le point maximum* » *de l'eau pure, croît proportionnellement à la quantité* » *de matière ajoutée à l'eau* [2] ».

(1) M désigne la proportion de sel *anhydre* pour 100 d'eau.
(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXX, p. 78.

Si l'on examine de près les données numériques de Despretz, on trouve que, pour certaines substances seulement, l'abaissement du maximum de densité peut être considéré comme sensiblement proportionnel à la quantité de substance en dissolution. Si l'on désigne par D l'abaissement du maximum de densité au-dessous de + 4 degrés C. produit par une quantité de substance M dissoute dans 100 parties d'eau, on trouve $\frac{D}{M}$ tantôt *constant* et tantôt *croissant* ou *décroissant* avec M croissant. En comparant, pour un même sel, les variations de $\frac{D}{M}$ à celles de $\frac{C}{M}$, on trouve que, pour M croissant, elles ont toujours lieu dans le même sens. J'en conclus qu'au même titre que les expériences sur l'abaissement du point de congélation et celles sur la diminution de la tension des vapeurs, *les expériences sur l'abaissement du maximum de densité fournissent un moyen de reconnaître si un sel se trouve dans une dissolution à l'état anhydre ou combiné avec une quantité déterminée d'eau.*

IV. — *Dissociation des hydrates salins dans les dissolutions aqueuses.*

J'ai dit à la fin du § II que, sans abandonner l'hypothèse de M. Rüdorff, à savoir, que l'abaissement du point de congélation d'une dissolution saline est proportionnel à la quantité de substance anhydre ou hydratée dissoute dans 100 parties d'eau, on peut expliquer le cas de dissolutions dont le point de congélation s'abaisse plus lentement que ne l'exige la simple proportionnalité avec la quantité de substance (anhydre) dissoute, en supposant que ces dissolutions contiennent un mélange dont les proportions varient avec la concentration des dissolutions. Quant à la composition de ce mélange, on peut faire deux suppositions

tions : ou bien le sel lui-même est décomposé par l'eau, comme les sels de bismuth ; ou bien le sel proprement dit n'est pas modifié, mais un de ses hydrates préexiste dans les dissolutions à l'état partiellement décomposé. Dans ce dernier cas, les dissolutions moins concentrées, dont le point de congélation est plus élevé, contiendraient une proportion plus grande de la combinaison hydratée que les dissolutions plus concentrées dont le point de congélation est plus bas.

On reconnaît de suite que cette décomposition de l'hydrate ne peut pas être l'effet de l'abaissement de la température, parce qu'elle se ferait alors en sens inverse, et ce seraient les dissolutions plus concentrées, dont le point de congélation est plus bas, qui devraient être relativement les plus riches en sel hydraté. Resterait donc à attribuer la décomposition graduelle du sel hydraté, dans le cas qui nous occupe, à l'influence de la quantité relative du dissolvant, c'est-à-dire à l'accroissement du degré de concentration.

Nous avons vu que, d'après M. Rüdorff, la dissolution bleue peu concentrée de chlorure cuivrique contient l'hydrate $Cu''Cl^2, 12H^2O$, et la dissolution verte concentrée l'hydrate $Cu''Cl^2, 4H^2O$. La transformation de $Cu''Cl^2, 12H^2O$ en $CuCl^2, 4H^2O$, ou inversement, est manifestée par le changement de couleur, et ce changement de couleur a lieu lorsqu'on fait varier la concentration de la dissolution sans en changer la température. Comme le changement de couleur ne se fait pas brusquement, et qu'on ne saurait se représenter comment l'addition ou la soustraction d'une très-petite quantité d'eau amènerait la transformation subite d'une modification dans l'autre, il faut admettre, entre la dissolution peu concentrée contenant uniquement $CuCl^2, 12H^2O$ et la dissolution concentrée contenant uniquement $CuCl^2, 4H^2O$, des dissolutions de concentration intermédiaire contenant soit un

mélange des deux hydrates à 12 et à 4 atomes d'eau, soit des hydrates intermédaires à ceux-ci.

Les recherches récentes sur la dissociation ont établi que la proportion d'une combinaison qui peut être décomposée à une température donnée dépend, dans certains cas, de la quantité des produits de la décomposition en présence desquels elle se trouve. Les expériences de M. Debray ont fait reconnaître que, de même que le carbonate de chaux, les combinaisons de sels avec eau de cristallisation ont une tension de dissociation invariable pour chaque température, tension qui est mesurée par la force élastique de la vapeur d'eau qu'elles émettent à cette température. Si un sel est susceptible de former deux ou plusieurs hydrates déterminés, chacun de ces hydrates paraît avoir une tension de dissociation qui lui est propre, mais qui, pour chaque hydrate et pour chaque température, est invariable et indépendante de l'état d'efflorescence du sel, et qui croît avec la température. Ainsi la tension de dissociation du phosphate de soude du commerce (Na^2HPhO^4, $12H^2O$) à la température de 12°,3, est de 7^{mm},4; celle de l'hydrate Na^2HPhO^4, $7H^2O$ (que l'on obtient en faisant cristalliser le sel au-dessus de 30 degrés) est de 4^{mm},8 à cette même température de 12°,3. A la température de 20°,7, les tensions de dissociation respectives de ces deux hydrates sont 14^{mm},1 et 9^{mm},4. Dans la première phase de sa décomposition, le phosphate de soude du commerce se comporte comme une combinaison de Na^2HPhO^4, $7H^2O$, avec 5 atomes d'eau de cristallisation. « Cette combinaison, dit » M. Debray [1], se dissocie de la même manière que le » carbonate de chaux, c'est-à-dire en émettant de la vapeur » d'eau de tension constante à une température donnée, » quelle que soit d'ailleurs la proportion d'eau et de phos- » phate à 14 équivalents d'eau existant dans le sel effleuri.

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, p. 196.

» Cette première phase terminée, le sel à 14 équivalents
» d'eau se dissocie à son tour, mais avec une tension moin-
» dre. La différence existant entre la décomposition des
» sels hydratés et celle du carbonate de chaux tient donc
» à ce qu'il n'existe pas de combinaisons intermédiaires
» entre la chaux et le carbonate de chaux, comme il en
» existe entre le sel anhydre et le composé le plus hy-
» draté. On voit aussi qu'une étude approfondie de la
» tension des vapeurs des sels hydratés permettrait de re-
» connaître les divers hydrates qu'un même sel est suscep-
» tible de former. »

M. Gernez a trouvé [1] que si l'on fait passer un courant d'air ou de tout autre gaz inerte (azote, hydrogène) dans la dissolution aqueuse de bicarbonate de chaux, de baryte ou de potasse, le gaz indifférent entraîne de l'acide carbonique, et, dans les deux premiers cas, il se précipite du carbonate neutre de chaux ou de baryte. Comme le courant de gaz n'exerce pas d'action chimique sur les sels en dissolution, M. Gernez a admis que ces sels doivent avoir une tension de dissociation variable avec la température.

Si certaines combinaisons de sels avec eau d'hydratation peuvent préexister comme telles en dissolution aqueuse, ce qui, dans l'état actuel de nos connaissances, est extrêmement probable, il est permis de supposer, d'après ce qui précède, qu'elles ont une tension de dissociation déterminée pour chaque température. On ne peut, il est vrai, en donner la mesure, comme pour la tension de dissociation des hydrates solides, mais il est naturel d'admettre que cette tension aussi est invariable pour chaque température, qu'elle croît avec la température et qu'elle est indépendante de la proportion d'hydrate décomposé.

Je crois que la marche de la dissociation d'un sel hydraté en dissolution aqueuse peut être comparée à celle de la dis-

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 606.

sociation d'un sel hydraté solide dans un espace limité rempli d'une certaine quantité de vapeur d'eau. Représentons-nous un poids M de sel complétement effleuri (anhydre), susceptible de se combiner avec une quantité déterminée d'eau de cristallisation, et placé dans un espace limité en présence d'un poids W de vapeur d'eau. Soient s la tension de dissociation du sel hydraté, S la force élastique de l'atmosphère de vapeur, et t la température au commencement de l'expérience : s est indépendant de la quantité de sel hydraté, mais S est d'autant plus grand que la quantité de vapeur d'eau W est plus grande, et il diminue quand W diminue. Si $s < S$ à la température t, la quantité M de sel anhydre absorbera toute son eau d'hydratation, ou bien, si la quantité W de vapeur n'est pas suffisante, le sel absorbera de l'eau jusqu'à ce que $S = s$. Soit a le poids de l'eau alors absorbée.

s et S croissent avec la température, et d'après les observations expérimentales de M. Debray, ainsi que d'après les principes de la théorie mécanique de la chaleur, on peut admettre que $\frac{s}{S}$ croît aussi avec la température. Si donc, dans notre expérience, nous élevons la température au-dessus de t, nous aurons $s > S$, et conséquemment le sel partiellement hydraté abandonnera une partie de son eau d'hydratation. En continuant à élever la température, nous atteindrons une certaine température t'' $(t'' > t)$ à laquelle toute l'eau d'hydratation absorbée par le sel à la température t passera à l'état de vapeur. Si, au contraire, nous abaissons la température, le sel s'hydratera de plus en plus complétement, et il arrivera une certaine température t' $(t' < t)$ à laquelle et au-dessous de laquelle le sel pourra rester en combinaison avec toute son eau d'hydratation. Telle doit être la marche de la dissociation si $\frac{s}{S}$ croît avec la température ; mais quelque hypothèse qu'on fasse sur le

sens des variations de $\frac{s}{S}$, il est facile de voir que, si, à une température quelconque t, une décomposition partielle de la quantité de sel hydraté M + a, en présence de la quantité de vapeur d'eau W — a, dans un espace limité, est possible, une proportion d'autant plus grande du sel hydraté sera décomposée à cette température t, que le rapport $\frac{M}{W}$ sera plus grand.

Pour appliquer ce raisonnement à la dissociation des hydrates en dissolution, il faut admettre que, lorsqu'une certaine quantité de sel anhydre M, susceptible de se combiner avec de l'eau d'hydratation, est dissoute dans une quantité W d'eau, et que le sel s'est combiné avec une portion a du dissolvant, la quantité de dissolvant W — a oppose une certaine résistance S à la décomposition du sel hydraté. Nous ne connaissons pas de mesure pour S, pas plus que pour s; mais il est naturel d'admettre que S croît avec la température et avec la quantité relative de dissolvant. Nous admettrons aussi que le rapport $\frac{s}{S}$ croît d'une manière continue avec la température [1]. Mais quel que soit du reste le sens des variations de $\frac{s}{S}$, il ressort d'une manière tout à fait générale des définitions que nous venons de donner que :

1° *De deux dissolutions d'un même sel, de concentration différente, mais de température égale, la moins concentrée pourra contenir une proportion égale ou plus grande, mais jamais moindre, de son sel à l'état hydraté.*

---

[1] Il n'y aurait de solution de continuité que dans le cas où un sel est susceptible de former deux ou plusieurs hydrates, comme le phosphate de soude dont il a été question plus haut : s doit alors changer brusquement de valeur.

2° *Si deux dissolutions d'un même sel, de concentration différente, mais de température égale, contiennent un sel hydraté partiellement décomposé, la dissolution la moins concentrée contiendra toujours une proportion plus grande de son sel à l'état hydraté* [1].

---

[1] On sait que, d'après les principes de la théorie mécanique de la chaleur, on considère la force vive de chaque molécule qui fait partie d'un corps liquide comme suffisamment grande pour vaincre l'attraction d'une seule molécule, mais non la somme des attractions de toutes les autres molécules. Dans une dissolution, ainsi que dans un liquide composé de molécules de même espèce, les molécules changent incessamment leur position relative, sans cependant qu'aucune d'entre elles puisse sortir complétement de la sphère d'attraction des autres. Outre le mouvement des molécules, on se représente que les atomes dont chaque molécule se compose sont aussi en mouvement relatif. La force vive de ces deux mouvements croît avec la température. A une température donnée, la force vive du mouvement intérieur et celle du mouvement extérieur de chaque molécule varient continuellement entre certaines limites, mais la *somme* des forces vives du mouvement intérieur et la somme des forces vives du mouvement extérieur de toutes les molécules sont invariables, ainsi que le rapport de ces deux sommes entre elles.

Il pourra donc arriver qu'à une température suffisamment élevée, et à un moment donné, la force vive du mouvement intérieur d'une ou de plusieurs molécules soit assez grande pour vaincre l'attraction de leurs parties constituantes. A cette température, ces molécules se décomposeront, et, dans la suite, chaque fois que la force vive du mouvement intérieur d'une molécule quelconque atteindra le maximum nécessaire pour vaincre l'attraction de ses parties constituantes, cette molécule se décomposera. Pendant ce temps un certain nombre des parties constituantes de ces molécules décomposées pourront, par suite de leur mouvement extérieur, se rencontrer de nouveau, et si le mouvement relatif résultant de leur choc n'est pas de nature à vaincre leur attraction réciproque, elles se réuniront de nouveau pour former une molécule de la combinaison primitive. Après un certain temps, le nombre des molécules décomposées étant suffisamment accru, il y aura équilibre entre la décomposition et la recomposition, c'est-à-dire que, dans l'unité de temps, il se recombinera un nombre de molécules égal à celui qui se décomposera. Aussi longtemps que la température et les quantités relatives des parties constituantes des molécules resteront les mêmes, le rapport entre le nombre de molécules décomposées et le nombre de molécules non décomposées ne changera plus. Si l'on élève la température, l'équilibre ne se rétablira que lorsque la proportion de molécules décomposés sera augmentée. D'un autre coté, il est évident que le rapport entre le nombre de molécules décomposées et le nombre de molécules non décomposées devra

Considérons maintenant quelle doit être la marche de la dissociation lorsqu'on fait varier la température et la concentration. Soit une dissolution D préparée en dissolvant dans W parties d'eau M parties de sel anhydre. Supposons que cette quantité de sel anhydre soit susceptible de se combiner avec *a* parties d'eau pour former un hydrate liquide. Soient *s* la tension de dissociation de cet hydrate, et *t* la température. Soit *t* suffisamment bas, ou W suffisamment grand, pour que le sel M puisse se combiner avec *a*, tout en laissant $S > s$. A la température *t*, la dissolution contiendra donc une quantité $M + a$ de sel hydraté dans une quantité $W - a$ d'eau. En élevant graduellement la température au-dessus de *t*, on atteindra une tem-

---

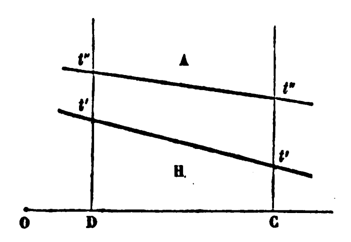
changer, lorsque, sans faire varier la température, on viendra à changer les quantités relatives des parties constituantes des molécules décomposées.

Ainsi, supposons qu'il s'agisse de la dissociation d'une combinaison binaire AB. Comme nous l'avons dit, après un certain temps, le rapport entre le nombre de molécules non décomposées AB et le nombre de molécules libres A et B ne varie plus, tant que la température et les quantités relatives de molécules A et B restent les mêmes. Mais si l'on change les quantités relatives des produits de la décomposition, en enlevant par exemple au liquide un certain nombre de molécules B, les molécules A ne peuvent plus rencontrer aussi souvent des molécules B dans des conditions favorables à leur combinaison. Quand donc, dans ces circonstances, l'équilibre entre le nombre de molécules décomposées et le nombre de molécules recomposées, dans l'unité de temps, est rétabli, le rapport entre le nombre de molécules non décomposées AB et le nombre de molécules libres A est *plus petit* qu'avant l'enlèvement des molécules B. Si au lieu d'enlever au liquide des molécules B, on en ajoute, sans changer la température, les molécules libres A peuvent rencontrer plus souvent des molécules B dans des conditions favorables à leur réunion. Il arrivera donc, après le rétablissement de l'équilibre, que le rapport entre le nombre de molécules non décomposées AB et le nombre de molécules libres A sera *plus grand* qu'avant l'addition des molécules B.

Si une combinaison de molécules AB est en dissolution dans un liquide composé de molécules B, et que la température soit assez élevée pour que la décomposition des molécules AB soit possible, on voit, qu'à température égale, *il se décomposera une proportion d'autant plus grande de molécules* AB *que la dissolution sera plus concentrée*. (*Voir* A. NAUMANN, « *Grundriss der Thermochemie* », 1869.)

pérature t' à laquelle $s = S$. A partir de cette température t', la dissociation du sel hydraté sera possible. En continuant à élever la température au-dessus de t', le sel hydraté se dissociera de plus en plus, et il arrivera une température t'' à laquelle et au-dessus de laquelle la dissolution sera composée d'une quantité M de sel anhydre dissous dans une quantité W d'eau. Si nous appelons a' la quantité d'eau d'hydratation abandonnée par le sel hydraté à une température quelconque comprise entre t' et t'', la dissolution à cette température se composera d'un mélange de $M\frac{a'}{a}$ parties de sel anhydre avec $(M + a)\frac{a - a'}{a}$ parties de sel hydraté dissous dans $W - (a - a')$ parties d'eau.

Soit C une dissolution plus concentrée que D. D'après la règle 2° (p. 383), la température t' à laquelle la dissociation du sel hydraté dans C commence, et la température t'' à laquelle elle finit devront être toutes deux plus basses que les températures correspondantes pour D. Elles seront d'autant plus basses que C sera plus concentré par rapport à D.



La figure représente graphiquement la marche de la dissociation. Sur l'axe des abscisses sont portées des longueurs croissantes de OD à OC, proportionnelles aux quantités de sel anhydre dissous dans W parties d'eau pour une série de dissolutions dont la concentration augmente de D jusqu'à C; les longueurs des ordonnées correspon-

dantes sont supposées proportionnelles aux températures t' et t''. En reliant entre eux les points t' d'une part et t'' de l'autre, on obtient deux courbes de forme inconnue, mais qui vont toutes deux se rapprochant de l'axe des abscisses. Elles sont représentées dans la figure par des lignes droites.

Soit une dissolution de température t et de concentration comprise entre celles de D et de C. Portons sur l'axe des abscisses une longueur proportionnelle à la quantité de sel anhydre employée avec W parties d'eau pour préparer cette dissolution. Sur l'ordonnée correspondante portons une longueur proportionnelle à la température t de la dissolution. Si le point t tombe au-dessous de la courbe des t' dans l'espace marqué H, c'est que tout le sel en dissolution y préexiste à l'état hydraté; s'il tombe au-dessus de la courbe des t'' dans l'espace A, c'est que tout le sel en dissolution est privé de son eau d'hydratation; s'il tombe enfin entre les courbes t' et t'', le sel préexiste dans la dissolution en partie à l'état anhydre, en partie à l'état hydraté.

Si le sel est susceptible de former deux hydrates déterminés, et si la tension de dissociation de l'hydrate inférieur est plus petite que la tension de dissociation de l'hydrate supérieur, la dissociation du second hydrate ne commencera pas immédiatement dès qu'on élèvera la température au-dessus de t''. Entre t'' et la température plus élevée t''' à laquelle la dissociation du second hydrate peut commencer, la dissolution contiendra tout le sel sous forme du second hydrate.

D'après la théorie qui vient d'être développée, on voit que le changement de couleur de la dissolution de *chlorure cuivrique* doit avoir lieu, non-seulement lorsqu'on fait varier la concentration, mais aussi lorsque, sans changer la

concentration, on élève ou on abaisse suffisamment la température. Je me suis assuré par quelques expériences qu'il en est réellement ainsi ([1]).

Une dissolution à 60 parties de chlorure cuivrique cristallisé (hydraté) pour 100 parties d'eau, préparée sans chauffer, était d'un vert pur à la température de 21°,5 C. Une portion a été refroidie jusqu'à zéro, puis jusqu'à — 23 degrés, et sa couleur a été comparée à celle de la portion non refroidie (température + 21°,5). A zéro, la teinte était légèrement bleuâtre, et à — 23 degrés la teinte bleuâtre était très-sensible, surtout au bout de quelques minutes.

Une dissolution à 40 parties environ de sel cristallisé était verte à 21°,5; refroidie jusqu'à zéro, elle est devenue bleu-vert, et à — 14°,5, elle s'est congelée, la couleur étant devenue bleu verdâtre.

Une dissolution moins concentrée que la précédente ([2]) était bleue à + 10°,5, ainsi qu'à la température de sa congélation. Chauffée d'abord jusqu'à 24 degrés, puis jusqu'à 50 degrés, elle est devenue verdâtre, puis tout à fait verte.

Une dissolution qui s'est congelée à — 2°,8 était d'un bleu pur à + 5 degrés. Chauffée lentement, elle a pris une teinte verdâtre à 35 degrés; à 45 degrés, elle est devenue bleu-vert, et à 65 degrés verte.

Une dissolution bleu pâle très-peu concentrée, qui s'est congelée à — 0°,25, est devenue sensiblement verdâtre lorsqu'elle a été portée à l'ébullition.

Un fait que j'ai observé constamment et auquel j'ai déjà fait allusion, c'est que, lorsque, par suite d'un changement

---

([1]) Ainsi que j'en ai eu connaissance plus tard, M. Gladstone a observé que la dissolution bleue de chlorure cuivrique devient verte lorsqu'on la porte à l'ébullition, et la dissolution verte, placée dans un mélange réfrigérant, devient bleue.

([2]) Elle s'est congelée à — 6°,4 C. J'en conclus, d'après les expériences de M. Rüdorff, qu'elle contenait environ 14,5 parties de sel anhydre pour 100 d'eau.

de température, la couleur de la dissolution passe du vert au bleu ou inversement, il faut attendre un certain *temps* pour que le changement de couleur soit complet ou qu'il ait atteint son maximum. Ceci est surtout sensible pour les dissolutions peu concentrées. Ainsi, j'ai vu des dissolutions bleu verdâtre, placées dans un mélange réfrigérant dont elles avaient pris la température, devenir tout à fait bleues au bout de quelque temps, sans que, en attendant, la température ait varié sensiblement. Si l'on divise une dissolution bleu-vert en deux portions, qu'on chauffe l'une pendant quelque temps à une température supérieure, puis qu'on la refroidisse rapidement à la température de la portion non chauffée, elle reste, pendant quelque temps, sensiblement plus verte que la portion qui n'a pas été chauffée [1].

V. — *Méthode pour interpréter les expériences sur la température de congélation et le maximum de densité des dissolutions salines, au point de vue de la constitution chimique de ces dissolutions.*

Dans l'état actuel de la science, il n'est guère douteux que certains sels peuvent préexister en dissolution aqueuse, sans que la constitution chimique des sels proprement dits soit modifiée par l'action de l'eau, leur état d'hydratation seulement pouvant l'être.

Nous ne considérerons, dans ce paragraphe, que des dissolutions de cette espèce.

Pour plus de généralité, nous supposerons les dissolutions préparées en dissolvant dans 100 parties d'eau pure une quantité déterminée M_n d'une combinaison hydratée quelconque du sel, combinaison contenant n atomes d'eau.

---

[1] Cette observation sur l'influence du temps est, du reste, parfaitement d'accord avec la théorie (*comparer* la note p. 383).

Pour le cas où les dissolutions seraient préparées avec du sel anhydre, on aurait $n = 0$.

Si l'on désigne par M_{n+r} la proportion de sel supposé combiné avec $n + r$ atomes d'eau, que contiendrait, pour 100 d'*eau*, une dissolution préparée avec M_n parties d'un hydrate à n atomes d'eau, on trouve facilement entre M_n et M_{n+r} la relation suivante :

$$(1) \qquad M_{n+r} = \frac{[A + 18(n + r)]\,100 M_n}{100(A + 18n) - 18 r M_n},$$

dans laquelle A désigne le poids atomique du sel anhydre; 18 est le poids atomique de H^2O.

Entre certaines limites déterminées de température et de concentration, la dissolution saline pourra ne contenir qu'un seul hydrate, avec, par exemple, n atomes d'eau. Si l'on dépasse ces limites, soit dans un sens, soit dans l'autre, la dissolution ne contiendra plus une seule substance homogène, mais, d'après la théorie du paragraphe IV, elle contiendra un mélange de sel à deux degrés différents d'hydratation.

Lorsque, à la température de sa congélation ou à celle de son maximum de densité, la dissolution ne contiendra qu'un seul hydrate à n atomes d'eau ($n = 0$ si le sel est anhydre), nous admettrons dorénavant que *l'abaissement du point de congélation au-dessous de zéro* C., *et l'abaissement de la température du maximum de densité au-dessous de celle du maximum de densité de l'eau pure, sont tous deux proportionnels au poids de l'hydrate à n atomes d'eau, qui est dissous dans* 100 *parties d'eau.*

En désignant par C l'abaissement du point de congélation, et par D l'abaissement du maximum, pour une dissolution contenant M_n parties de l'hydrate à n atomes d'eau pour 100 d'eau, nous dirons, dans le cas en question, que les rapports $\frac{C}{M_n}$ et $\frac{D}{M_n}$ sont indépendants de la température

et de la concentration de la dissolution, c'est-à-dire, qu'ils sont *constants* pour toutes les valeurs de M_n.

Lorsqu'on compare entre elles les valeurs du rapport $\frac{C}{M_n}$ pour une série de dissolutions d'un même sel, ces valeurs ne peuvent en général être égales qu'à condition que toute la quantité M_n de sel préexiste en dissolution à l'état d'hydrate à n atomes d'eau. Si, au moment d'entrer en dissolution, le sel se combine en tout ou en partie avec r atomes d'eau enlevés au dissolvant, les quantités des deux hydrates à n et à $n+r$ atomes d'eau que contiendront les diverses dissolutions ne seront pas entre elles dans le même rapport que les quantités M_n.

Si *tout* le sel dans les dissolutions est combiné avec $n+r$ atomes d'eau, nous devons admettre que la série $\frac{C}{M_n}$ sera *croissante* avec M_n croissant. On s'en rend facilement compte par les considérations suivantes.

Représentons par h_n et par h_{n+r} les *coefficients d'abaissement* du point de congélation pour les hydrates à n et $n+r$ atomes d'eau, c'est-à-dire *les abaissements produits par l'unité de poids de chacun de ces hydrates dissous dans* 100 *parties d'eau*. Représentons de même par H_n et H_{n+r} les abaissements respectifs produits par *un atome* des sels à n et $n+r$ atomes d'eau; en désignant, comme précédemment, le poids atomique du sel anhydre par A, on a

$$H_n = (A + 18n)\, h_n,$$
$$H_{n+r} = [A + 18(n+r)]\, h_{n+r}.$$

Pour abréger, nous appellerons les expressions H_n et H_{n+r} *abaissements atomiques*. Il est évident que, si les dissolutions ne contiennent que le seul hydrate à $n+r$ atomes d'eau, le rapport $\frac{C}{M_n}$ ne pourra pas être constant : il fau-

drait pour cela

$$\frac{h_{n+r}}{h_n} = \frac{M_n}{M_{n+r}},$$

pour toutes les valeurs de M_n, ce qui est impossible, puisque le rapport $\frac{h_{n+r}}{h_n}$ est invariable, et que le rapport $\frac{M_n}{M_{n+r}}$ décroît avec M_n croissant. Si les dissolutions ne contiennent, comme nous l'avons supposé, que le seul hydrate à $n+r$ atomes d'eau, $\frac{C}{M_n}$ doit donc être croissant ou décroissant, et conséquemment

$$h_{n+r} \lesseqgtr \frac{M_n}{M_{n+r}} h_n.$$

Nous allons démontrer que, dans le cas en question, $\frac{C}{M_n}$ ne peut pas être décroissant, mais qu'il est nécessairement croissant.

A cet effet, soit M'_n, M''_n, M'''_n,... une série de valeurs particulières de M_n, telles que $M'_n < M''_n < M'''_n$,.... Nous supposons que, par le fait de la dissolution, l'hydrate à n atomes d'eau, se transforme complétement en hydrate à $n+r$ atomes d'eau, et que, dans les dissolutions préparées avec les quantités M'_n, M''_n, M'''_n,... de l'hydrate à n atomes d'eau, il se trouve les quantités M'_{n+r}, M''_{n+r}, M'''_{n+r},... de l'hydrate à $n+r$ atomes d'eau. Entre les quantités M_n et M_{n+r}, il existe la relation exprimée par la formule (I), et l'on voit, d'après cette formule, que $\frac{M'_n}{M'_{n+r}} > \frac{M''_n}{M''_{n+r}} > \frac{M'''_n}{M'''_{n+r}} > \ldots$ [1].

---

[1] r ne peut jamais être négatif. On ne peut admettre, en effet, qu'une substance puisse être déshydratée par le seul fait de sa dissolution dans l'eau. Si $n = 0$, cela est même absolument impossible, puisque alors la substance employée à préparer la dissolution se trouve déjà à l'état anhydre.

Si donc $\frac{C}{M_n}$ est décroissant, c'est-à-dire si

$$\frac{C'}{M'_n} > \frac{C''}{M''_n} > \frac{C'''}{M'''_n} > \ldots,$$

à plus forte raison

$$\frac{C'}{M'_{n+r}} > \frac{C''}{M''_{n+r}} > \frac{C'''}{M'''_{n+r}} > \ldots,$$

c'est-à-dire que $\frac{C}{M_{n+r}}$ sera aussi décroissant. Mais puisque les dissolutions ne contiennent que le seul hydrate à $n+r$ atomes d'eau, il faut, d'après l'hypothèse fondamentale, que le rapport $\frac{C}{M_{n+r}}$ soit constant, et l'on voit que cette dernière condition ne peut être remplie que si $\frac{C}{M_n}$ est *croissant* (1).

De ce qui précède, il suit

$$h_{n+r} > \frac{M_n}{M_{n+r}} h_n,$$

inégalité qui ne peut changer de sens, quelle que soit la valeur de M_n. En remplaçant M_{n+r} par sa valeur tirée de l'équation (I), il vient

$$h_{n+r} > \frac{100(A+18n) - 18rM_n}{100[A+18(n+r)]} h_n,$$

d'où

$$H_{n+r} > H_n - \frac{18rM_n}{100} h_n.$$

Comme cette inégalité, ainsi qu'il a été dit, ne peut jamais changer de sens, quelque petit que soit M_n, il s'en-

(1) Il demeure bien entendu qu'il ne s'agit ici que de dissolutions contenant un *seul* hydrate. Rien ne s'oppose à ce que $\frac{C}{M_n}$ soit décroissant si les dissolutions contiennent un mélange de *deux* hydrates.

suit

(II) $$H_{n+r} \geqq H_n,$$

c'est-à-dire que, lorsqu'un sel peut préexister, dans des dissolutions de concentration différente, à deux états différents d'hydratation, *l'abaissement atomique de l'hydrate supérieur* (plus riche en eau) *est plus grand que l'abaissement atomique de l'hydrate inférieur, ou peut-être lui est égal.*

Lorsque, dans une série de dissolutions préparées avec un sel à n atomes d'eau, il n'existe qu'un *seul* hydrate à $n+r$ atomes d'eau, et que, pour deux de ces dissolutions, les valeurs de C ont été déterminées par l'expérience, avec une exactitude suffisante, il est facile de voir, qu'à l'aide de ces valeurs, on peut calculer la valeur numérique de r.

A cet effet, supposons deux dissolutions préparées avec M'_n et M''_n parties de sel à n atomes d'eau pour 100 d'eau. Supposons que, au moment d'entrer en dissolution, chaque atome composant les quantités de sel M'_n et M''_n se combine avec r atomes d'eau enlevés au dissolvant. Désignons par M'_{n+r} et M''_{n+r} les proportions, pour 100 d'eau, de ce nouvel hydrate, et soient C' et C'' les abaissements du point de congélation des dissolutions préparées avec M'_n et M''_n de sel. D'après l'hypothèse fondamentale, on a

$$\frac{C'}{M'_{n+r}} = \frac{C''}{M''_{n+r}}.$$

En remplaçant dans cette équation M'_{n+r} et M''_{n+r} par leurs valeurs tirées de l'équation (I), et en résolvant par rapport à r, on en déduit la formule suivante [1] :

(III, 1) $$r = \frac{100\,(A+18n)}{18}, \quad \frac{(M'_n C'' - M''_n C')}{M'_n M''_n (C''-C')}.$$

[1] Cette formule (III, 1) est la même, sous une autre notation, que celle de M. Rüdorff, reproduite au § I.

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que des dissolutions contenant un *seul* hydrate déterminé. Supposons maintenant qu'au moment d'entrer en dissolution, la quantité M_n de sel se combine, partie avec r, partie avec s atomes d'eau enlevés au dissolvant. Nous savons que, dans une dissolution de concentration et de température données, le sel ne peut pas exister, en même temps, à plus de deux degrés d'hydratation; car, d'après la théorie du paragraphe IV, la dissociation de l'hydrate inférieur commence seulement après que celle de l'hydrate supérieur est terminée. Si les proportions relatives des deux hydrates varient avec la concentration et la température des dissolutions suivant les principes développés au paragraphe IV, les variations de C, comme fonction de M_n, suivront une loi complexe.

Pour nous en rendre compte, supposons que, à la température de la congélation de la dissolution ($-$C degrés), une portion αM_n de la quantité de sel M_n forme, aux dépens du dissolvant, une combinaison à $n+r$ atomes d'eau, tandis que l'autre portion $(1-\alpha)M_n$ forme une combinaison à $n+s$ atomes d'eau. On trouve facilement que, par le fait de ces combinaisons, les 100 parties d'eau pure employées à préparer la dissolution sont réduites à

$$100 - \frac{100[\alpha r + (1-\alpha)s]M_n}{A + 18n}$$

parties, et que la dissolution contient, pour 100 d'eau,

$$\frac{[A + 18(n+r)]\,100\alpha M_n}{100(A+18n) - 18[\alpha r + (1-\alpha)s]M_n} = Q_r$$

parties de l'hydrate à $n+r$ atomes d'eau, et

$$\frac{[A + 18(n+s)]\,100(1-\alpha)M_n}{100(A+18n) - 18[\alpha r + (1-\alpha)s]M_n} = Q_s$$

parties de l'hydrate à $n+s$ atomes d'eau.

Lorsque, dans la suite (§VIII), nous parlerons des expériences sur la température de congélation des dissolutions contenant un mélange de deux sels, nous verrons que, même dans les cas où les sels mélangés peuvent exercer une action chimique les uns sur les autres, l'abaissement du point de congélation du mélange diffère très-peu de la somme des abaissements qu'auraient produits les deux sels isolément. Nous sommes donc autorisés à admettre que, lorsqu'une dissolution contient un mélange de deux hydrates d'un même sel, l'abaissement C du point de congélation de cette dissolution est égal à la *somme* des abaissements qu'auraient produits séparément les quantités Q_r et Q_s de ces deux hydrates. En désignant par h_{n+r}, h_{n+s} et H_{n+r}, H_{n+s} les coefficients d'abaissement et les abaissements atomiques, nous avons donc

$$(\text{IV}, 1)\quad \left\{\begin{aligned} C &= \frac{[A+18(n+r)]100\alpha M_n}{100(A+18n)-18[\alpha r+(1-\alpha)s]M_n}h_{n+r}, \\ &+ \frac{[A+18(n+s)]100(1-\alpha)M_n}{100(A+18n)-18[\alpha r+(1-\alpha)s]M_n}h_{n+s}. \end{aligned}\right.$$

D'après la définition de l'abaissement atomique,

$$H_{n+r}=[A+18(n+r)]h_{n+r},$$
$$H_{n+s}=[A+18(n+s)]h_{n+s}.$$

En introduisant ces expressions dans l'équation (IV, 1), celle-ci devient

$$(\text{IV}, 2)\quad C=\frac{100\alpha M_n H_{n+r}+100(1-\alpha)M_n H_{n+s}}{100(A+18n)-18[\alpha r+(1-\alpha)s]M_n},$$

et l'on en tire

$$H_{n+r}=\frac{\dfrac{C}{M_n}(A+18n)-\dfrac{18[\alpha(r-s)+s]C}{100}-(1-\alpha)H_{n+s}}{\alpha},$$

$$H_{n+s}=\frac{\dfrac{C}{M_n}(A+18n)-\dfrac{18[\alpha(r-s)+s]C}{100}-\alpha H_{n+r}}{(1-\alpha)}.$$

Puisque l'abaissement du point de congélation d'un mélange de deux hydrates est égal à la somme des abaissements qu'auraient produit les deux hydrates isolément, et comme, en outre, nous avons supposé $s < r$, il s'ensuit que la relation (II) est aussi applicable au cas qui nous occupe, c'est-à-dire que

$$H_{n+r} \geqq H_{n+s}.$$

D'après cela, il est facile de voir que H_{n+r} est d'autant plus petit que α se rapproche de 1, et H_{n+s} d'autant plus grand que α se rapproche de o. On a donc

$$\text{(V)} \qquad H_{n+r} \overset{=}{\underset{>}{}} \frac{C}{M_n}(A + 18n) - \frac{18rC}{100},$$

$$\text{(VI)} \qquad H_{n+s} \overset{=}{\underset{<}{}} \frac{C}{M_n}(A + 18n) - \frac{18sC}{100}.$$

Lorsque, dans une série de dissolutions préparées avec un sel à n atomes d'eau, il n'existe qu'un seul hydrate à $n+r$ atomes d'eau, nous avons vu que, connaissant pour deux de ces dissolutions (préparées l'une avec M'_n et l'autre avec M''_n de sel) les abaissements du point de congélation C' et C'', on peut calculer r à l'aide de la formule (III, 1). Dans ce cas, le coefficient $\alpha = 1$. Mais même si $\alpha < 1$, c'est-à-dire si les dissolutions contiennent, outre l'hydrate $n+r$ atomes d'eau, un hydrate inférieur à n ou à $n+s$ atomes d'eau, la formule (III, 1) pourra, dans certains cas, donner pour r sa véritable valeur.

Pour le démontrer, désignons par ρ la valeur de r que donne la formule (III, 1), quelles que soient les valeurs particulières de α, (α', α'') exprimant les proportions de sel M'_n, M''_n qui, au moment de la dissolution, entrent en combinaison avec r atomes d'eau. Pour simplifier les calculs, nous admettrons provisoirement que $H_{n+r} = H_{n+s} = H$,

ce qui nous donnera, d'après (IV, 2),

$$(\mathrm{IV},3)\left\{\begin{aligned} C' &= \frac{100 M'_n H}{100(A+18n)-18[\alpha' r+(1-\alpha')s]M'_n},\\ C'' &= \frac{100 M''_n H}{100(A+18n)-18[\alpha'' r+(1-\alpha'')s]M''_n}.\end{aligned}\right.$$

En substituant ces valeurs de C', C'' dans la formule (III, 1), celle-ci se transforme en

$$(\mathrm{III},2)\quad \rho=\frac{100(A+18n)[(r-s)(\alpha'' M''_n-\alpha' M'_n)+s(M''_n-M'_n)]}{100(A+18n)(M''_n-M'_n)+18M'_n M''_n(\alpha''-\alpha')(r-s)}.$$

Si $\alpha'=\alpha''=1$, c'est-à-dire si *tout* le sel dans les dissolutions est combiné avec $n+r$ atomes d'eau, l'équation (III, 2) donne $\rho=r$; si $\alpha'=\alpha''=0$, c'est-à-dire si *tout* le sel est combiné avec $n+s$ atomes d'eau, l'équation (III, 2) donne $\rho=s$. Cela signifie que, dans ces deux cas, la valeur numérique de r que donne la formule (III, 1) est celle qu'il faut ajouter à n pour trouver le nombre *réel* d'atomes d'eau d'hydratation que contient le sel dans les dissolutions. Dans ces deux cas, la formule (III, 1) doit toujours donner la *même* valeur pour r, quelles que soient les deux valeurs particulières de M_n (M'_n, M''_n) que l'on ait choisies.

Mais ce ne sont pas là les seules relations entre α' et α'', pour lesquelles l'équation (III, 2) donne $\rho=r$ ou $\rho=s$. On voit, en effet, que, pour toute valeur de α', il existe deux valeurs particulières de α'', qui, substituées dans l'équation (III, 2), donnent l'une $\rho=r$, l'autre $\rho=s$. Ces deux valeurs de α'', que je désignerai par $(\alpha'')_r$ et $(\alpha'')_s$, se déduisent de l'équation (III, 2) en remplaçant ρ successivement par r et par s, et en résolvant par rapport à α'' :

$$(\alpha'')_r=\frac{100(A+18n)(M''_n+M'_n)+\alpha' M'_n[100(A+18n)-18rM''_n]}{100(A+18n)M''_n-18rM'_n M''_n},$$

$$(\alpha'')_s=\frac{\alpha' M'_n[100(A+18n)-18sM''_n]}{100(A+18n)M''_n-18sM'_n M''_n}.$$

Si donc $\alpha'' = (\alpha'')_r$, la formule (III, 1) donne la véritable valeur numérique de r; si $\alpha'' = (\alpha'')_s$, elle donne la véritable valeur numérique de s. On reconnaît ces cas, dans les applications, en remplaçant M'_n ou M''_n par une troisième valeur particulière de M_n, M'''_n. Si $\alpha' = \alpha'' = \alpha''' = 1$, ou $\alpha' = \alpha'' = \alpha''' = 0$, la formule (III, 1) donnera, comme nous l'avons dit, la même valeur pour r, quand on remplacera M'_n, M''_n par M''_n, M'''_n ou M'_n, M'''_n; dans tout autre cas, la formule (III, 1) donnera pour r des valeurs numériques variables.

Si $r = s = 0$, c'est-à-dire si les dissolutions ne contiennent que l'hydrate à n atomes d'eau, l'équation (III, 2) donne $\rho = 0$, et la formule (III, 1) $r = 0$. Dans ce cas, $M'_n C'' = M''_n C'$, c'est-à-dire que $\frac{C}{M_n}$ est constant. Mais, pour toute valeur de α', il existe une certaine valeur de α'', que je désignerai par $(\alpha'')_0$, pour laquelle l'équation (III, 2) donne $\rho = 0$. On la déduit, soit en remplaçant ρ par 0 et en résolvant par rapport à α'', soit en posant $M'_n C'' = M''_n C'$, en remplaçant C' et C'' par leurs valeurs (IV, 3) et en résolvant par rapport à α''. De l'une et l'autre manière, on trouve

$$(\alpha'')_0 = \frac{(r-s)\alpha' M'_n - s(M''_n - M'_n)}{(r-s)M''_n}.$$

Les relations $(\alpha'')_r$, $(\alpha'')_s$ et $(\alpha'')_0$, que nous venons de calculer, ne peuvent être exactes que si, comme nous l'avons supposé, $H_{n+r} = H_{n+s}$. Cette hypothèse nous a permis de simplifier beaucoup les calculs, et il nous importait seulement de démontrer l'existence de ces relations. Il est facile de s'assurer cependant que, sans supposer $H_{n+r} = H_{n+s}$, on peut calculer les véritables valeurs de ρ, $(\alpha'')_r$, $(\alpha'')_s$, et $(\alpha'')_0$ en fonction de H_{n+r} et de H_{n+s}. Quant à la véritable valeur de $(\alpha'')_0$, on peut la déduire de l'équation $M'_n C'' = M''_n C'$, sans calculer préalablement ρ, en rempla-

çant C′ et C″ par leurs valeurs tirées de la formule (IV, 2), et en résolvant par rapport à α''. On trouve ainsi l'équation (VII). (*Voir ci-contre.*)

Toutes les fois que $\alpha'' = (\alpha'')_0$, on a

$$\frac{C'}{M'_n} = \frac{C''}{M''_n};$$

quand $\alpha'' > (\alpha'')_0$, on a

$$\frac{C'}{M'_n} < \frac{C''}{M''_n};$$

quand $\alpha'' < (\alpha'')_0$, on a

$$\frac{C'}{M'_n} > \frac{C''}{M''_n}.$$

On peut s'assurer facilement que, étant données trois dissolutions préparées avec M'_n, M''_n, M'''_n de sel à n atomes d'eau, et contenant un mélange de deux hydrates, il n'existe aucune relation entre les coefficients α', α'' et α''', telle qu'il en résulterait

$$\frac{C'}{M'_n} = \frac{C''}{M''_n} = \frac{C'''}{M'''_n}.$$

Si, pour une série de valeurs M_n, le rapport $\frac{C}{M_n}$ est *rigoureusement* constant, on pourra toujours en conclure avec certitude que les dissolutions ne contiennent que le seul hydrate à n atomes d'eau. On conçoit cependant qu'entre certaines limites pas trop éloignées de M_n, le rapport $\frac{C}{M_n}$ puisse être très-approximativement *constant*, lors même que les dissolutions contiendraient un mélange de deux hydrates. Nous avons vu que $\frac{C}{M_n}$ est toujours *croissant*, si les dissolutions contiennent un seul hydrate avec plus de n atomes d'eau. Si les dissolutions contiennent un mélange

$$\text{(VII)} \quad (\alpha'')_0 = \frac{(H_{n+r} - H_{n+s})\alpha'[100(A + 18n) - 18sM''_n] + H_{n+s}18[(r-s)\alpha' M'_n - s(M''_n - M'_n)]}{(H_{n+r} - H_{n+s})[100(A + 18n) + 18(r-s)\alpha'(M''_n - M'_n) - 18sM'_n] + H_{n+s}18(r-s)M''_n}.$$

de deux hydrates, il pourra être *croissant* ou *décroissant*, suivant les proportions relatives de ce mélange.

Dans toutes les formules précédentes, on pourra remplacer C par D, si l'on admet que l'abaissement du maximum de densité d'une dissolution contenant un mélange de deux hydrates est égal à la somme des abaissements que produiraient séparément les parties constituantes de ce mélange.

Dans les applications, si $\frac{C}{M_n}$ est croissant, on cherche d'abord les valeurs de r que donne la formule (III, 1) pour une série de valeurs M_n. Comme on ne peut savoir d'avance si ces valeurs sont ou non véritables, je les désignerai dans la suite par ρ. Lorsque, entre certaines limites de M_n, on trouve des valeurs ρ sensiblement égales, on peut en conclure qu'un *seul* hydrate à $n+r$ atomes d'eau existe *probablement* dans les dissolutions; on admet alors $\rho = r$. Si l'on possède des données sur l'abaissement du maximum, la formule (III, 1) doit donner, entre des limites correspondantes de température et de concentration, la même valeur pour ρ (si réellement $\rho = r$) avec les données sur le maximum et avec celles sur la congélation. En général, pour calculer ρ avec la formule (III, 1), *il ne faut choisir les deux valeurs de* M_n *ni trop petites, ni trop rapprochées l'une de l'autre, afin de se soustraire le plus possible à l'influence des erreurs d'observation.*

Pour calculer H_{n+r} et H_{n+s} avec les formules (V) et (VI), il faut naturellement choisir, entre les différentes valeurs de $\frac{C}{M_n}$ fournies par les expériences, d'une part celle qui rend l'expression

$$\frac{C}{M_n}(A+18n) - \frac{18rC}{100}$$

aussi grande que possible, et, d'autre part, celle qui rend l'expression

$$\frac{C}{M_n}(A + 18n) - \frac{18sC}{100}$$

aussi petite que possible. Dans le premier cas, on prendra le plus souvent la plus grande; dans le second cas, la plus petite valeur de $\frac{C}{M_n}$. Il y a rarement un avantage sensible à choisir des valeurs intermédiaires. Mais si C varie beaucoup moins, ou beaucoup plus rapidement que $\frac{C}{M_n}$, il pourra y avoir certaines valeurs de ce rapport plus favorables pour le calcul de H_{n+r} ou de H_{n+s} que la plus grande ou la plus petite.

Soient $\frac{C'}{M'_n}$ et $\frac{C''}{M''_n}$ deux valeurs particulières du rapport $\frac{C}{M_n}$; soit $\frac{C'}{M'_n} < \frac{C''}{M''_n}$ et $C' < C''$. Pour que

$$\frac{C'}{M'_n}(A + 18n) - \frac{18rC'}{100} > \frac{C''}{M''_n}(A + 18n) - \frac{18rC''}{100},$$

il faut

$$C' < C'' - \frac{100\left(\frac{C''}{M''_n} - \frac{C'}{M'_n}\right)(A + 18n)}{18r}.$$

Si C' remplit cette condition, la valeur plus faible $\frac{C'}{M'_n}$ vaudra mieux pour le calcul de H_{n+r} que la valeur plus élevée $\frac{C''}{M''_n}$.

Si

$$C'' > C' + \frac{100\left(\frac{C''}{M''_n} - \frac{C'}{M'_n}\right)(A + 18n)}{18s},$$

la valeur plus élevée $\frac{C''}{M''_n}$ vaudra mieux pour le calcul de H_{n+1} que la valeur plus faible $\frac{C'}{M'_n}$.

VI. — *Expériences sur la température de congélation.*

Pour déterminer la température de congélation des dissolutions salines non saturées, j'ai suivi la méthode recommandée par M. Rüdorff. Les dissolutions ont été préparées en dissolvant, dans une quantité déterminée d'eau, un poids connu de sel. J'ai employé de 100 à 300 grammes de dissolution pour chaque expérience. Dans quelques cas seulement, le plus souvent pour des expériences de contrôle, certaines dissolutions moins concentrées ont été préparées en délayant des dissolutions qui avaient déjà servi. Les substances avides d'eau ont été pesées dans de petits tubes en verre fermés.

La congélation s'effectuait dans un vase en verre placé dans un mélange réfrigérant de sel marin ou de chlorure de calcium et de neige ou de glace pilée. La température de ce mélange n'était jamais inférieure que de quelques degrés au point de congélation cherché. La dissolution, incessamment agitée avec le thermomètre, était refroidie de quelques dixièmes de degré au-dessous du point de congélation (déterminé approximativement, lorsque cela était nécessaire, par une expérience préalable); puis la congélation était provoquée, en projetant dans le liquide une parcelle de glace ou de neige. La température s'élevait alors un peu, demeurait parfaitement constante pendant un temps plus ou moins long, pour baisser ensuite lentement à mesure que la congélation envahissait le liquide. J'ai considéré, à l'exemple de M. Rüdorff, comme véritable température de congélation de la dissolution, la température la plus élevée marquée par le thermomètre après le com-

mencement de la congélation, — température qui, ainsi que je viens de le dire, reste pendant quelque temps parfaitement invariable. Le thermomètre baisse ensuite lentement, parce que la glace formée représente une certaine quantité d'eau enlevée à la dissolution, qui, se concentrant ainsi de plus en plus, a un point de congélation de plus en plus bas ([1]).

Comme les dissolutions sursaturées cristallisent d'autant plus facilement qu'on opère avec des quantités plus considérables, je n'en ai pas employé plus de 30 à 60 grammes à la fois. La dissolution était refroidie dans une fiole. Dans le col de cette fiole passait la tige du thermomètre, et un tube recourbé servant à introduire la parcelle de glace destinée à provoquer la congélation. La boule du thermomètre plongeait dans le liquide, et les interstices entre le thermomètre, le tube et les parois du col de la fiole étaient remplis de coton. Afin d'enlever aux parcelles de sel qui auraient pu rester adhérentes aux parois intérieures la propriété de faire cristalliser la dissolution sursaturée, j'ai chauffé la fiole extérieurement, en promenant une flamme de gaz sur toutes les parties non baignées par le liquide. Non-seulement le sel ainsi chauffé perd la propriété de faire cristalliser la dissolution dite sursaturée, mais, ainsi que je l'ai montré ailleurs ([2]), il peut au contraire *s'y dissoudre*. Je n'osais naturellement pas chauffer le liquide lui-même trop fortement, de peur de le concentrer par l'évaporation. L'expérience terminée, j'ai quelquefois fait le dosage du sel contenu dans la dissolution; je n'ai jamais trouvé de changement sensible dans la concentration; les petites différences observées étaient tantôt en plus, tantôt en moins.

([1]) Tous les observateurs qui se sont occupés de la congélation des dissolutions salines ont admis une séparation au moins *partielle* entre le sel et l'eau, qu'ils aient cru ou non à la séparation complète.

([2]) *Chemical News*, t. XXIII, p. 266.

Comme un refroidissement local trop considérable paraît, à lui seul, pouvoir provoquer la solidification des dissolutions sursaturées, la fiole était le plus souvent refroidie dans un grand bain d'eau alcoolisée, entouré d'un mélange réfrigérant. La température de ce bain pouvait être facilement maintenue à 2 ou 3 degrés au-dessous de la température de congélation de la dissolution. Pendant la congélation, je tenais la fiole par le col et l'agitais incessamment. Si, pour une raison quelconque, la précipitation du sel avait lieu avant la formation de la glace, ou en même temps, je jetais la dissolution et recommençais l'expérience. Seulement pour les dissolutions sursaturées de sulfate de soude, lorsqu'il s'y était formé des cristaux de $Na^2SO^4, 7H^2O$, je me suis contenté quelquefois de les chauffer jusqu'à 30 degrés, température à laquelle ces cristaux sont complétement détruits (1).

J'ai pris toutes les précautions usuelles pour m'assurer de la pureté des substances employées. Les expériences que je décrirai plus tard, sur la congélation des dissolutions salines mélangées, feront voir, du reste, que les traces d'impuretés qui auraient pu m'échapper, ne peuvent pas avoir eu d'influence sensible sur la température de congélation telle que je l'ai observée.

Pour les mesures de la température, je me suis servi de deux thermomètres soigneusement construits, et dont le zéro a été fréquemment contrôlé. L'échelle de l'un, avec des divisions de 0°,2 C., s'étend jusqu'à — 32 degrés, et celle de l'autre, avec des divisions de 0°,1, jusqu'à —15 degrés. Avec l'un et l'autre instrument, on apprécie sûrement à l'œil $\frac{1}{40}$ de degré.

En répétant une partie de mes expériences avec des dissolutions fraîchement préparées, le plus souvent avec de la

---

(1) A 25 degrés, ils se liquéfient dans leur eau de cristallisation, en laissant un résidu qui est soluble à froid dans la dissolution sursaturée.

substance de provenance entièrement différente, j'ai obtenu quelquefois, pour la température de congélation, des chiffres qui différaient un peu les uns des autres. Ces différences n'ont cependant pas dépassé 0°,05 pour les dissolutions peu concentrées, et rarement 0°,1 pour les dissolutions concentrées ou sursaturées. Dans un ou deux cas seulement, le désaccord a atteint 0°,2 à 0°,3. Mais même en répétant l'expérience avec une *seule et même dissolution*, j'ai observé de petites différences qui, pour les dissolutions concentrées, ont souvent atteint et même dépassé 0°,05. Dans ce dernier cas, j'ai toujours considéré comme plus exact (peut-être à tort) le résultat le plus élevé, c'est-à-dire se rapprochant le plus de zéro. Si, avant de faire congeler les dissolutions, on les maintenait pendant quelque temps à une température voisine de leur point de congélation, les résultats des différentes expériences seraient peut-être plus concordants.

Pour toutes ces raisons, je n'ai pas, en général, poussé l'approximation au delà de 0°,05. Les résultats des expériences faites avec des dissolutions de même concentration, mais préparées à différentes époques, seront tous reproduits dans la suite, et feront apprécier le degré d'exactitude auquel peuvent prétendre ces observations. En général, l'accord de mes résultats avec ceux de M. Rüdorff est satisfaisant.

Dans un prochain Mémoire, j'appliquerai la méthode qui a été développée au § V, à l'étude de la constitution de quelques dissolutions.

SUR LA RÉPARTITION DE LA POTASSE ET DE LA SOUDE DANS LES VÉGÉTAUX;

PAR M. EUG. PELIGOT.

Troisième et quatrième Mémoires lus à l'Académie des Sciences le 20 décembre 1869 et le 6 novembre 1871.

Les plantes ont-elles la faculté d'emprunter au sol les substances alcalines qu'il renferme, ou bien choisissent-elles d'une manière exclusive les sels de potasse en y laissant les sels de soude? Cette question, sur laquelle j'ai appelé déjà l'attention de l'Académie ([1]), est complexe; elle offre un grand intérêt agricole : elle a donné lieu à de nombreuses discussions et à quelques expériences qui semblent contredire les résultats que j'ai fait connaître. Comme elle est du petit nombre de celles qui peuvent être résolues par des travaux de laboratoire bien dirigés, je demande la permission d'y revenir avec des faits nouveaux dont l'étude a, depuis plus d'un an, absorbé tout le temps dont je puis disposer.

Il importe de préciser d'abord les conditions du problème dont je poursuis la solution. Avant la publication de mes travaux, des analyses très-nombreuses sur les produits laissés par l'incinération des végétaux avaient conduit à admettre que la potasse et la soude se rencontrent simultanément dans les plantes, bien que cette dernière base y soit beaucoup moins abondante que l'*alcali végétal,* la potasse. Personne ne mettait en doute le rôle des sels de soude dans la nutrition des plantes; la plupart des agriculteurs admettaient que ces sels doivent entrer utilement dans la confection des engrais. C'est cette opinion qui se trouve résumée

([1]) *Voir* ce Recueil, 4e série, t. XII et t. XVIII.

dans ce passage du *Cours d'Agriculture* de M. de Gasparin : « Les alcalis minéraux, la soude et la potasse, entrent toujours dans la composition des végétaux, et la petite quantité de ces substances que renferment beaucoup de terres, la difficulté que l'on entrevoit à ce qu'elles se renouvellent dans le sol, font aisément comprendre qu'elles sont au nombre des suppléments les plus utiles que l'on puisse fournir au sol (¹). »

Dans son *Économie rurale*, M. Boussingault dit : « Par ce qui précède, on ne saurait douter de l'efficacité de la potasse et de la soude sur la végétation. On retrouve d'ailleurs constamment ces bases dans les plantes (²). »

J'ai cherché à établir, par des expériences nombreuses, que, dans un grand nombre de plantes cultivées, la soude ne fait pas partie des éléments constituants des cendres, bien qu'on la rencontre dans d'autres plantes venues à côté, dans le même terrain. J'ai montré que, dans la plupart des analyses, la soude a été dosée par différence, en employant une méthode défectueuse, *sans qu'on ait cherché le plus souvent à constater préalablement dans les cendres la présence de cet alcali.* J'ai indiqué le procédé que j'ai suivi pour reconnaître sûrement ce corps, au moyen de l'efflorescence du sulfate de soude.

On comprend facilement, d'ailleurs, qu'en l'absence de toute espèce de doute sur l'existence de la soude, ce mode de dosage ait été suivi par la plupart des chimistes qui se sont occupés de l'analyse des cendres des végétaux : on sait qu'il consiste à déduire, au moyen d'une formule bien connue, la proportion des deux alcalis du poids des sulfates neutres qu'ils fournissent et de celui de l'acide sulfurique déterminé sous forme de sulfate de baryte.

Comme il importe d'établir nettement le degré de con-

(¹) *Cours d'Agriculture*, t. I, p. 646.
(²) *Économie rurale*, t. II, p. 73.

fiance qu'il convient d'accorder à ce procédé d'analyse, je demande la permission de citer textuellement l'opinion de M. Rivot sur ce sujet. Tous ceux qui ont étudié *la Docimasie* du savant ingénieur dont nous déplorons la perte récente rendent hommage à la sûreté d'appréciation qui distingue son important ouvrage.

Après avoir décrit ce procédé, M. Rivot ajoute :

« *Observation.* — La détermination des alcalis par le calcul laisse beaucoup à désirer sous le rapport de la certitude des résultats, et l'on ne doit y recourir que dans des cas exceptionnels ; il est, du reste, facile de se convaincre en étudiant les deux formules précédentes, qu'on ne peut espérer une approximation que lorsque la potasse et la soude se trouvent toutes deux dans une proportion assez forte..... En opérant avec le plus grand soin, on ne peut pas, en général, répondre de la neutralité des sulfates et de l'exactitude de leur pesée à 2 ou 3 centigrammes près ; les erreurs commises dans les déterminations des alcalis par le calcul peuvent donc s'élever très-aisément à 5 et même à 7 centigrammes en plus ou en moins sur l'une ou l'autre base, suivant le signe de l'erreur faite dans la pesée des sulfates, et généralement en plus pour la soude et en moins pour la potasse (1). »

Ainsi, en ce qui concerne les végétaux, l'influence de cette méthode sur l'inexactitude des résultats que fournit l'analyse de leurs cendres est d'autant plus grande que celles-ci contiennent toujours beaucoup plus de potasse que de soude.

Quoi qu'il en soit, d'ailleurs, à cet égard, d'autres causes, notamment la nécessité d'abandonner des opinions qui, depuis longtemps, ont cours tant dans la pratique agricole que dans les discussions auxquelles donne lieu l'impôt sur le sel, m'ont créé de nombreux contradicteurs. Dans un précédent travail, j'ai discuté les expériences instituées à

(1) DOCIMASIE, *Traité d'analyse des substances minérales*, t. II, p. 79.

Grignon, dans le but de démontrer l'efficacité du sel marin en raison de sa prétendue transformation en azotate de soude.

M. Cloez ne met pas en doute la présence simultanée des deux alcalis dans les plantes et dans le suint de mouton, en s'appuyant, d'ailleurs, sur des analyses faites par une méthode différente et plus précise.

M. Payen, auquel on doit des analyses de fourrages provenant des prés salés du département des Bouches-du-Rhône, fourrages dont les cendres renfermaient des sels de soude, a fait récemment à l'Académie deux Communications ayant pour objet de contester les résultats que j'ai obtenus, et les conséquences que j'en ai déduites.

J'espère établir dans ce travail que ces dissidences sont plus apparentes que réelles. Je ne conteste nullement les faits observés, mais je diffère d'opinion sur l'interprétation qu'on leur donne.

Les végétaux que j'ai d'abord examinés provenaient tous de terrains situés loin de la mer; néanmoins ces terrains n'étaient pas exempts de sel marin venant de l'eau pluviale et des engrais, puisque l'analyse des cendres m'a conduit à admettre qu'à côté des plantes cultivées, très-nombreuses, qui ne renferment que des sels de potasse, il y en a d'autres dans lesquelles on rencontre une notable proportion de soude : la betterave, l'arroche, la tétragone, etc., appartiennent à cette dernière catégorie.

Je me proposais d'étudier cette année les végétaux cultivés près des bords de la mer, lorsque j'ai eu connaissance d'un travail de M. Paul de Gasparin sur la composition, au point de vue des éléments minéraux, d'un blé récolté à Saint-Gilles, dans les marais salants de la Camargue, dans le département du Gard. Ces terrains sont extrêmement chargés de sel; la potasse y est beaucoup moins abondante, puisque 100 parties de terre n'en renferment que $0^{gr},205$, tandis qu'elles contiennent $1^{gr},640$ de soude. Les deux alca-

lis, de même que la magnésie, y existent sous forme de chlorures.

Dans 1^{gr},525 de cendres provenant de 100 grammes du blé (touselle blanche) récolté dans ces terrains, M. de Gasparin a trouvé 0^{gr},379 de potasse et 0^{gr},071 de soude.

« La préférence du blé pour la potasse et la magnésie, » dit l'auteur de ce travail, est donc confirmée; il n'est pas » surprenant que la soude semble manquer absolument » dans cette céréale, quand la proportion de sel marin exi» stant dans le sol ou apportée par les engrais est relative» ment minime, ce qui vient confirmer les analyses de » M. Peligot. »

Malgré cette appréciation et bien que les travaux de M. de Gasparin m'inspirent la plus grande confiance, je priai leur auteur de vouloir bien m'envoyer un échantillon de ce blé, que je me proposais de soumettre, de mon côté, à un examen attentif. Je reçus bientôt 500 grammes du blé récolté cette année sur le même terrain, celui qui avait servi à l'analyse publiée par M. de Gasparin n'ayant pas été conservé. Avant de l'incinérer, je le lavai à l'eau distillée froide, ainsi que j'ai l'habitude de le faire, dans le but d'enlever les poussières qui adhèrent souvent au grain. L'eau de lavage présentait une saveur salée, et donnait un abondant précipité par l'addition de l'azotate d'argent acide. C'est, selon moi, l'explication de la légère dissidence qui existe entre les résultats de M. de Gasparin et ceux que j'ai maintes fois constatés. En effet, j'ai séparé de cette façon 0^{gr},212 de sel en lavant rapidement 300 grammes de ce blé; on a aussi dosé la quantité de chlorure d'argent fourni par le lavage de 100 grammes du même froment; le résultat a été le même, soit 4,3 et 4,6 pour 100 de chlorure de sodium dans le résidu qu'aurait fourni l'incinération de ce blé. M. de Gasparin en avait trouvé 8,7, mais cette différence est facile à expliquer; le blé n'était pas le même; en outre, il ne paraît pas qu'il soit possible d'enlever entiè-

rement, par un simple lavage, une substance soluble qui se trouve à la surface d'une plante qui se gonfle, qui fait éponge en présence de l'eau. J'ajoute qu'en faisant germer le blé lavé dans l'eau distillée, celle-ci a fourni par l'évaporation un résidu qui représente environ 1 pour 100 du poids du blé, et qui contient 24,6 de chlorure de sodium pour 100 de cendres. J'ai fait la même observation sur diverses graines préalablement imprégnées de sel; il semble qu'au moment de la germination cette substance soit expulsée de préférence aux autres composés minéraux, ceux-ci étant plus utiles au développement ultérieur de la plante.

Ainsi le blé qui provient des terrains salés retient à sa surface une certaine quantité de chlorure de sodium que l'air de la mer y dépose mécaniquement, et dont l'origine ne doit pas être confondue avec celle des éléments minéraux qui sont empruntés au sol par les radicelles de la plante. Ce transport des particules salées sur tous les corps, en raison de leur surface et de leur état de division, est tellement évident qu'il ne me paraît pas utile d'y insister; toute personne qui séjourne pendant quelques heures au bord de la mer en constate sur elle-même la réalité. Dans certains cas, sous l'influence des vents de la mer, ces effets sont tels que les végétaux succombent sous l'enveloppe cristalline qui les entoure, et, d'après M. Moll, celle-ci est quelquefois tellement épaisse que les agents du fisc interviennent pour empêcher que ce sel, qui n'a pas payé les droits, soit prélevé pour la consommation des habitants du pays.

Aussi je ne comprends pas que cette origine ait échappé à M. Cloez, dans les études qu'il a faites sur les proportions relatives des alcalis contenus dans les salins de diverses plantes provenant, les unes, de terrains qui bordent la mer, dans le département de la Somme, les autres, du Muséum d'Histoire naturelle, à Paris. Ces analyses, de même

que celles qui sont relatives au suint de moutons élevés dans des conditions analogues, ont été présentées à l'Académie comme étant en contradiction avec les résultats auxquels je suis arrivé. En ce qui concerne les plantes analysées par M. Cloez, il en est quelques-unes, comme le chou marin, la moutarde noire et le pois maritime, qui, quelle que soit leur provenance, peuvent renfermer dans leurs tissus une certaine quantité de sel marin. N'ayant pas eu l'occasion d'examiner ces plantes, je ne les ai pas classées parmi celles, assez nombreuses, dans lesquelles j'ai signalé la présence de cette substance. A l'égard des moutons nourris dans les prés salés de la baie de la Somme, je suis étonné que l'auteur de ce travail n'ait pas rencontré dans leurs toisons une quantité de chlorure de sodium encore plus considérable; tout le monde sait qu'aucune substance ne semble plus propre à s'imprégner de sel dans ces conditions. M. Cloez attribue aux plantes qui servent à la nourriture de ces animaux les 10 ou 15 pour 100 de sels de soude qu'il a rencontrés dans le suint. Cette opinion ne me paraît nullement justifiée : l'addition du sel à la nourriture des moutons est journellement pratiquée dans bien des localités, et il ne paraît pas que la potasse qu'on retire de leur suint par les procédés de MM. Maumené et Rogelet, en contiennent des quantités bien notables; j'ajoute que si les sels de soude se rencontraient normalement parmi les substances qu'on peut extraire du suint, il n'est guère probable qu'ils auraient échappé aux longues et patientes investigations de M. Chevreul, qui a retiré du suint un si grand nombre de substances et qui ne fait pas mention des sels de soude.

Les mêmes observations s'appliquent aux fourrages provenant de terrains salés du Midi, qui ont été analysés par M. Payen. Sans prétendre que, parmi les plantes variées qui composent une prairie, il n'y en ait pas qui renferment des sels de soude dans leurs tissus, j'estime qu'il y a lieu

de dégager, dans ces analyses, le sel déposé à la surface de ces végétaux d'avec celui qu'ils empruntent au sol. M. Payen pense qu'il ne serait pas sans intérêt de rechercher la soude dans les sécrétions des tissus périphériques des plantes. En présence des faits si simples que je viens d'indiquer, il ne me paraît pas que cette recherche doive être bien fructueuse. Je mets d'ailleurs, dans ce but, à la disposition de mon honorable confrère, des plantes nombreuses provenant des lais de mer de la Vendée.

C'est, en effet, de l'examen des plantes provenant de cette localité que j'ai maintenant à entretenir l'Académie. Il existe dans la baie de Bourgneuf, à une petite distance de l'île de Noirmoutiers, une large surface de terrains dont l'endiguement, commencé par M. Hervé Mangon, se continue, depuis l'année 1855, sous la direction d'un habile ingénieur, M. Le Cler; 700 hectares de ces polders, protégés contre la mer par des digues de 5 mètres de hauteur moyenne et d'un développement de 18 kilomètres, sont aujourd'hui en pleine culture et ont donné, cette année, d'abondantes récoltes.

Avec un soin et un empressement dont je ne saurais trop le remercier, M. Le Cler m'a envoyé des échantillons de ses différentes récoltes et avec eux des échantillons de la terre des polders et de leurs divisions : ceux-ci, au nombre de onze, ont été prélevés le 14 mai; les plantes récoltées sont : le froment, l'orge, les fèves, le colza, la luzerne, le lin, le seigle, les pommes de terre et les haricots.

Ces plantes, soumises à l'incinération, contiennent toutes du sel en assez grande quantité. Ce sel paraît se trouver à la surface de la plante; le lavage de celle-ci avec l'eau froide suffit, en effet, pour en séparer la plus grande partie; mais il ne paraît pas possible, en raison de la perméabilité des tissus dans les plantes coupées, de l'enlever en totalité. Ce sont les enveloppes des graines qui en contiennent le plus : telles sont les cosses des fèves par rapport aux graines

qu'elles renferment. En évaporant ces eaux de lavage, on obtient un résidu salin, qui, selon la nature plus ou moins perméable de la plante, contient le chlorure de sodium dans une proportion qui varie entre 50 et 85 du poids du résidu calciné ; ainsi les fanes de pommes de terre, cédant à l'eau froide d'autres sels, donnent un résidu qui ne renferme que 55 pour 100 de sel ; tandis qu'une botte de seigle du poids de 685 grammes, dont les tissus sont moins perméables à l'eau, a fourni $4^{gr},225$ de salin, renfermant lui-même 83,4 pour 100 de chlorure de sodium.

J'estime donc qu'il convient, dans les recherches de ce genre, de tenir grandement compte de la position géographique de terrains, aussi bien que de leur nature chimique. Je pense que c'est principalement à cette circonstance, entièrement négligée jusqu'à présent, qu'il faut attribuer le désaccord que présentent mes analyses avec celles de M. Isidore Pierre sur les blés du Calvados, de M. Eugène Marchand sur des plantes provenant des environs de Fécamp, de M. Robert Kane sur les lins d'Irlande, de M. Mulder sur les cendres du noyer de Hollande, etc. Le transport du sel à de grandes distances par les vents et par la pulvérisation de l'eau de mer au sommet des vagues, ne saurait être révoqué en doute. Tout récemment, M. Gillebert d'Hercourt a publié d'intéressantes observations sur la présence du sel dans l'atmosphère maritime [1] ; M. Eug. Marchand, de Fécamp, a décrit les effets produits par un vent du nord-ouest qui charriait des particules d'eau de mer sur des feuilles qui, sous cette influence, ont été complétement détruites [2].

On peut même se demander si, dans des localités situées loin de la mer, l'eau pluviale, qui contient toujours une petite quantité de sel marin, venant à séjourner et à

---

(1) *Les Mondes*, t. XXI, p. 565.
(2) *Cosmos*, 18e année, t. V, p. 567.

s'évaporer à la surface des végétaux, n'est pas aussi l'origine de la petite quantité de chlorure de sodium qu'on trouve quelquefois dans leurs cendres. C'est une question à laquelle je ne suis pas en mesure de répondre, quant à présent.

Cette cause d'erreur étant écartée, je reste convaincu, sans pouvoir le démontrer pour la plupart des récoltes provenant des polders, que, de même que pour les végétaux de l'intérieur des terres, les radicelles de ces plantes délaissent le sel marin que le terrain renferme peut-être en quantité relativement considérable; cette opinion est d'ailleurs confirmée par le résultat d'une analyse sur laquelle je dois insister, en raison de l'importance que je lui attribue.

Je me suis proposé de rechercher si certaines plantes, qui, en dehors des causes *extérieures* que j'ai signalées, ne contiennent pas de soude quand elles sont cultivées loin de la mer, acquièrent la faculté d'en emprunter au sol des polders dans lequel elles ont végété.

Les tubercules de la pomme de terre se prêtent bien à cette recherche; étant à l'abri du contact de l'air salé, ils ne peuvent emprunter qu'au sol les éléments minéraux qu'ils contiennent.

On a soumis au traitement, par l'eau de baryte, la liqueur provenant des cendres fournies par 1 kilogramme de pommes de terre provenant des polders de Bourgneuf. Ces cendres renfermaient 92 pour 100 de sels solubles. J'ai décrit, dans un précédent travail, le procédé qu'il convient de suivre pour séparer, sous forme d'azotate cristallisé, la plus grande partie de la potasse. L'eau mère qui accompagne les cristaux de nitre, et dans laquelle doit se trouver toute la soude, a été traitée par l'acide sulfurique, et le résidu fortement calciné. C'était du sulfate de potasse *entièrement exempt de sulfate de soude*. Ce sel, dissous dans l'eau, n'a donné, par l'évaporation spontanée, que des prismes transparents, sans aucune trace d'efflorescence.

De plus, j'ai analysé ce sulfate avec le plus grand soin. Voici les résultats que j'ai obtenus :

$0^{gr},500$ de ce sel ont donné $0^{gr},667$ de sulfate de baryte.

Or on trouve, par le calcul, que $0^{gr},500$ de sulfate de potasse pur doivent fournir $0^{gr},668$ de sulfate de baryte.

Il me paraît donc démontré que ces pommes de terre sont parfaitement exemptes de soude, aussi bien que celles qui proviennent de terrains situés à une grande distance de la mer.

A l'appui de cette conclusion, je suis autorisé à mentionner une expérience que M. Dehérain a faite récemment à l'École d'Agriculture de Grignon : des pommes de terre cultivées en plein champ, ont été arrosées avec des dissolutions de sulfate, d'azotate, de phosphate de soude et de sel marin ; leurs cendres ne contenaient pas de soude.

Je regrette que ces résultats soient en contradiction avec l'opinion que M. Payen s'est faite sur l'existence de la soude dans ces tubercules : notre confrère a présenté à la Société d'agriculture une analyse de *pommes de terre mères* dans les cendres desquelles M. Champion a trouvé 8 pour 100 de soude ; outre que cette recherche me paraît avoir été faite sur une quantité de matière insuffisante, ainsi que M. Champion l'a lui-même reconnu, je dois faire observer que ce qu'on appelle *pommes de terre mères*, probablement par antithèse, est un résidu ne contenant plus de fécule qu'on trouve dans le sol après la mort du végétal : les pommes de terre que j'ai analysées n'étaient pas même malades.

J'ai fait une étude du même genre sur la graine de colza provenant des mêmes terrains ; mais je n'ai pas pu débarrasser celle-ci par le lavage du sel dont elle était imprégnée. Comme les agriculteurs s'accordent à considérer les terrains ou les engrais salés comme étant très-favorables à la culture de cette plante, j'ai cherché atten-

tivement la soude dans de la graine de colza venant de la maison Vilmorin. En employant le même procédé, je suis arrivé au même résultat négatif que pour la pomme de terre. L'analyse du sulfate a donné, en effet, $0^{gr},334$ de sulfate de baryte pour $0^{gr},250$ de matière employée, c'est-à-dire de sulfate de potasse; le calcul donne exactement le même nombre. Je dois donc admettre que la graine de colza est parfaitement exempte de sel de soude.

En résumé, les faits que je viens d'exposer et ceux que j'ai publiés antérieurement ont pour objet d'établir que dans les végétaux la soude ou plutôt le sel marin peut se rencontrer sous plusieurs états distincts :

1° Quelques plantes l'empruntent au sol par leurs radicelles; le chlorure de sodium pénètre leurs tissus et fait partie des matières minérales que fournit leur incinération. *Beaucoup d'autres n'en renferment pas.*

2° Dans un certain nombre de végétaux marins, la soude existe, sous forme d'eau salée, dans les sucs séveux qui remplissent les tissus, ordinairement très-volumineux, de ces plantes.

3° Enfin, pour toutes les plantes qui végètent dans une atmosphère salée, le chlorure de sodium se rencontre et se concentre à la surface de ces plantes; sa présence dans leurs cendres n'implique, en aucune façon, qu'il ait été emprunté au sol par leurs radicelles et qu'il ait été utile au développement de ces végétaux.

SUR LA NATURE DU SOL DES POLDERS DE LA VENDÉE (4e Mémoire).

En poursuivant les recherches que j'ai entreprises depuis plusieurs années sur la répartition des alcalis dans les végétaux, j'ai été conduit à examiner les terrains situés sur les bords de la mer, dans le département de la Vendée, qui m'ont fourni les plantes ayant servi aux études dont

j'ai entretenu l'Académie dans sa séance du 20 décembre 1869.

Ce dernier travail avait pour objet principal la recherche des sels de soude ou plutôt du sel marin dans les produits de l'incinération de ces plantes; j'ai montré qu'en effet ces produits renferment une assez grande quantité de chlorure de sodium, que les vents et la poussière des vagues déposent à la surface des végétaux soumis à leur influence; mais la présence du sel dans ces cendres n'implique en aucune façon que celui-ci ait été emprunté au sol par les radicelles de ces mêmes plantes : j'ai établi, par des analyses faites avec les plus grands soins, que les tubercules de pommes de terre venues dans ces terrains sont absolument exempts de produits sodiques, par cela même que leur mode de végétation les abrite du contact de l'air salé.

Cette étude était le complément de recherches antérieures dans lesquelles j'ai montré que, contrairement aux idées reçues et à l'opinion des agronomes les plus autorisés, la plupart des végétaux cultivés délaissent les sels de soude, tandis qu'ils empruntent au sol l'*alcali végétal*, la potasse, qu'ils y rencontrent sous diverses formes. Dans mon opinion, le remplacement de la potasse par la soude et la présence simultanée des deux alcalis qu'on supposait, d'après des analyses nombreuses, exister dans les végétaux sont, le plus souvent, la conséquence d'un mode de dosage défectueux, qui a pour résultat d'attribuer aux produits analysés une quantité de soude d'autant plus considérable que l'analyse est elle-même plus mal exécutée. Souvent même cet alcali n'est dosé que par différence, de sorte que toutes les pertes dans la détermination des autres éléments comptent pour de la soude, alors même que la présence de cette substance n'a pas été établie par des essais préalables [1].

---

[1] D'après des observations qui m'ont été adressées par M. le docteur

Aucune expérience n'étant venue contredire ces résultats qui ont déjà quatre années de date, j'ai peut-être le droit de les considérer comme acquis à la science ([1]). Cependant je demande à l'Académie la permission de lui soumettre une dernière expérience ayant pour objet de constater une fois de plus que, dans une terre contenant, comme toutes les terres cultivées, du sel marin, celui-ci est délaissé par certaines plantes, tandis qu'il est absorbé par d'autres : une betterave venue dans un carré de panais a été soumise à l'incinération, ainsi que les panais qui se trouvaient les plus proches d'elle, à une distance de quelques centimètres seulement. En suivant la marche que j'ai

---

Sacc, de Neuchâtel (Suisse), il y aurait lieu de faire des réserves pour les plantes venues dans le terrain néocomien, lequel, d'après M. Sacc, est riche en carbonate de soude et très-pauvre en sels de potasse.

([1]) Je ne dois pas néanmoins passer sous silence les critiques qui m'ont été adressées, à plusieurs reprises, par M. Payen. L'argumentation de notre très-regretté confrère avait pour objet d'établir que diverses analyses de plantes faisaient mention de la soude contenue dans les produits de leur incinération. Ce point ne saurait être contesté, puisque le but de mon travail a été d'établir : 1° que plusieurs de ces analyses ne sont pas exactes; 2° qu'on a quelquefois confondu le sel déposé mécaniquement à la surface des plantes avec celui qu'elles peuvent emprunter au terrain par leurs radicelles. J'ajoute que parmi les plantes mentionnées par M. Payen, il s'en trouve qui, d'après mes propres expériences, contiennent réellement du sel, comme la betterave et divers végétaux appartenant à la famille des Atriplicées.

Néanmoins je reconnais qu'une des objections de M. Payen est fondée; dans un Mémoire publié antérieurement, je disais : « La plupart des plantes cultivées fournissent des cendres exemptes de sels de soude, attendu que les terrains dans lesquels elles se sont développées en sont eux-mêmes exempts. » C'est « à peu près exempts » qu'il eût fallu dire, ainsi que cela ressort clairement, d'ailleurs, de la discussion à laquelle je me suis livré sur la présence nécessaire du sel marin dans tous les terrains, ce sel ayant pour origine l'eau pluviale, les engrais et les roches à base de soude décomposées par les agents atmosphériques.

N'étant pas parvenu à établir la présence de la soude dans les plantes qui, d'après mes expériences, n'en contiennent pas, M. Payen a eu recours à l'analyse spectrale : à mon sens, celle-ci, en raison même de son extrême sensibilité, n'a rien à faire, quant à présent du moins, dans les questions de chimie agricole.

indiquée [1], il m'a été facile de constater la présence des sels de soude dans la betterave, qui est, comme on sait, une plante salifère, tandis que les panais, feuilles et racines, n'en contenaient pas.

Je reprends maintenant la suite de mon dernier travail, dans lequel j'ai cherché à établir que les sels de soude qu'on rencontre dans les plantes cultivées sur les bords de la mer ont pour origine le sel qui se dépose à la surface de ces végétaux; j'avais entrepris, dès cette époque, l'analyse des terrains qui m'avaient fourni ces plantes; les événements que nous venons de traverser ont interrompu cette étude, que j'ai complétée et que je viens soumettre aujourd'hui à l'Académie.

J'ai dit que ces plantes venaient des polders ou lais de mer situés dans la baie de Bourgneuf (Vendée), près de l'île de Noirmoutiers, et non loin de l'embouchure de la Loire. La mise en culture de ces terres conquises sur l'océan a donné lieu à une importante exploitation agricole, commencée il y a vingt ans environ par M. Hervé Mangon, et très-habilement dirigée depuis 1855 par M. Le Cler, ingénieur civil. Depuis cette époque, cinq polders, représentant une surface de 700 hectares environ et un développement de digues de plus de 18 kilomètres, ont été créés et mis en culture.

M. Le Cler avait bien voulu m'envoyer un échantillon du sol provenant de chacune des pièces de terre qui avaient fourni les plantes que j'ai étudiées. Ces terres ne reçoivent généralement pas d'engrais : celles qui sont désignées sous les noms de polders des Champs, du Dain et de la Coupelasse n'en ont pas reçu depuis leur enclôture, déjà ancienne, et dont la date est inscrite sur le tableau ci-après; formées des dépôts qui s'accumulent dans la baie de Bourgneuf, ces alluvions sont d'une grande fertilité et peuvent

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 735.

être cultivés sans engrais pendant de longues années : le curage des fossés procure seulement un léger amendement. Le polder dit *de Barbâtre*, situé dans l'île de Noirmoutiers, dont le sol est trop sablonneux, est le seul qui reçoive annuellement, par hectare, environ 20000 kilogrammes de goëmons, recueillis sur la côte.

Les polders ne sont séparés de la mer que par des digues de 4 à 5 mètres de hauteur. Avant leur endiguement, ils étaient couverts d'eau à chaque marée haute ; une fois endigués, ils sont desséchés et dessalés par un système de drainage à ciel ouvert, qui consiste en un réseau de fossés avec pentes convenables pour l'écoulement des eaux pluviales. On verra, par l'examen du tableau ci-après, combien ces moyens de drainage sont efficaces.

En dehors des terrains cultivés, le pays renferme de nombreux marais salants.

Pendant les premières années de mise en culture, les récoltes sont misérables ; elles vont en s'améliorant au fur et à mesure du dessalage des terres.

Sauf pour le sel marin, dont la détermination a été exécutée avec précision, l'examen de ces terres a été fait par un procédé d'analyse sommaire que je décrirai brièvement.

Chaque échantillon de terre, réduit en poudre et tamisé, est desséché à 110 degrés, pour la détermination de l'eau qu'il contient. Le résidu sec est calciné au rouge naissant, mouillé ensuite avec du carbonate d'ammoniaque (afin de rétablir à l'état de carbonate la chaux et la magnésie qui peuvent s'y trouver à l'état caustique), puis chauffé de nouveau à la température de 300 degrés ; la balance donne, par la perte de poids, la proportion des matières organiques que ces terres renferment.

Les carbonates terreux sont dosés sur un autre échantillon qui donne, par différence, le poids de l'acide carbonique qu'ils contiennent, au moyen de l'un des petits appareils qui sont en usage pour cette opération.

Les produits solubles sont déterminés en soumettant au lavage à l'eau chaude 100 grammes de terre. La liqueur fournie par ce lavage est évaporée à feu nu, puis au bain-marie; elle laisse un résidu brun qu'on dessèche à 110 degrés et qu'on pèse dans la capsule de porcelaine ayant servi à cette évaporation.

Les matières minérales et les matières organiques solubles dans l'eau, ainsi dosées, sont soumises à une légère incinération qui détruit ces dernières; une nouvelle pesée en donne le poids par différence et directement celui des matières minérales.

Enfin le résidu calciné est repris par l'eau faiblement acidulée par l'acide azotique; la nouvelle dissolution qui renferme le sel marin, les autres chlorures, des sels de chaux et de magnésie, etc., est soigneusement analysée, au point de vue de la détermination du chlore, au moyen d'une dissolution titrée renfermant $0^{gr},005$ d'argent par centimètre cube; en prenant la précaution de dépasser légèrement la quantité d'azotate d'argent qui amène la précipitation complète des chlorures, et en terminant le dosage avec la dissolution décime de sel marin dont chaque centimètre cube précipite $0^{gr},001$ d'argent, on arrive à déterminer avec sûreté le chlore contenu, sous forme de chlorure, dans une liqueur très-diluée.

Ces divers éléments étant connus, on a, par différence, la proportion de sable, d'argile, d'oxyde de fer, etc., qui constituent la masse principale de ces terres.

Le tableau qui suit représente la composition des onze échantillons que j'ai examinés, avec leur désignation, le numéro de la pièce de terre et la date de leur mise en culture.

	POLDERS										
	DU BAIN			DES CHAMPS			DE BARBATRE			DE LA COUPE-LASSE	
	n° 2. — 1864	n° 8. — 1863	n° 10. — 1863	n° 1. — 1860	n° 7. — 1860	n° 11. — 1860	n° 4. — 1855	n° 6. — 1855	n° 9. — 1855	n° 3. — 1867	n° 5. — 1867
Eau	5,55	2,06	5,80	6,40	5,60	6,75	2,25	1,70	1,60	5,95	5,10
Argile, sable, oxyde de fer, débris de roches, etc	77,76	77,20	79,99	80,58	79,18	72,35	84,52	81,87	84,53	79,55	79,45
Carbonates de chaux et magnésie	8,31	11,36	6,63	4,68	7,90	18,63	9,32	12,09	11,13	5,59	8,59
Matières organiques insolubles	8,25	9,23	7,45	8,07	7,14	2,14	3,71	4,14	2,54	8,75	6,68
Matières organiques solubles et sels minéraux solubles	0,13	0,15	0,13	0,27	0,18	0,13	0,20	0,20	0,20	0,16	0,18
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Sel marin (qui se trouve dans les sels minéraux solubles fournis par 100 grammes de terre)	gr 0,016	gr 0,008	gr 0,008	gr 0,014	gr 0,006	gr 0,006	gr 0,051	gr 0,067	gr 0,056	gr 0,056	gr 0,018

En jetant les yeux sur ce tableau, on voit avec surprise combien est petite la quantité de chlorure de sodium que ces terres renferment : elle varie en effet, entre 60 et 600 milligrammes par kilogramme de terre, soit 6 à 60 cent millièmes. En réalité, elle est encore plus petite; car, d'une part, on a admis que tout le chlore appartient au sel marin, tandis que celui-ci peut être mélangé avec d'autres chlorures; d'autre part, on n'a pas tenu compte des graviers et des racines séparés par le tamisage de la terre.

En comparant ces analyses à celles qui ont été exécutées sur ces mêmes terres, en 1863 par M. Hervé Mangon, à l'École des Ponts et Chaussées, on constate que le dessalage des polders s'est fait avec une assez grande rapidité; ainsi le polder du Dain, endigué en 1862, contenait, il y a huit ans, 1,76 de sel marin pour 100 de terre; celui de la Coupelasse, 6,5; d'autres, plus anciens, ne renfermaient déjà que de faibles quantités de sel qui n'ont pas été dosées.

On sait depuis longtemps que les lais de mer de l'ouest et du nord de la France ne sont cultivés avec profit qu'autant qu'ils sont dépouillés de la plus grande partie du sel qu'ils renfermaient à l'origine; mais il était permis de douter que ce lavage dût être aussi complet; ces terrains, en effet, une fois mis en culture, ne renferment pas plus de sel que ceux qui sont situés à de grandes distances de la mer.

Comme terme de comparaison, j'ai soumis à l'analyse, en suivant les mêmes procédés, un échantillon de terre des environs de Paris, d'une fertilité ordinaire qu'on entretient avec du fumier d'étable.

Voici sa composition :

Eau	12,3
Argile, sable, oxyde de fer, etc.	63,1
Carbonates terreux	21,1
Matières organiques insolubles	3,3
» et sels minéraux solubles	0,2
	100,0

Chlorure de sodium...... $0^{gr},024$

Soit 240 milligrammes par kilogramme de terre, c'est-à-dire une quantité plus considérable que dans plusieurs des échantillons des polders de la Vendée.

Il est d'ailleurs inutile de faire observer que cette proportion de sel, en ce qui concerne les lais de mer, doit nécessairement présenter de grandes variations pour le même terrain; les échantillons des terres dont j'ai donné l'analyse avaient été prélevés au mois de mai, après les pluies abondantes de l'hiver et du printemps; les plantes qui en provenaient, dont la surface était incrustée de quantités de sel relativement beaucoup plus considérables, avaient été récoltées à la fin du mois de juillet.

Il m'a paru intéressant de rechercher quelle est la quantité de potasse que renferment ces polders, tant sous forme de sels solubles, à l'état libre et dans les détritus d'origine organique, qu'à l'état de roches sableuses à base de potasse. A cet effet, on a opéré, pour le dosage des composés solubles, sur les liqueurs réunies provenant du lavage de 50 grammes de chacun des onze échantillons de terre; ce résidu pesait $0^{gr},460$; il renfermait 0,027 de chlorure de potassium, soit 0,049 par kilogramme de terre. Les mêmes terres préalablement calcinées, en contenaient beaucoup plus; soit par kilogramme $0^{gr},311$.

Enfin, pour doser la potasse engagée sous forme de composés insolubles dans les débris de roches qui forment ces alluvions, on a attaqué par le carbonate de baryte ou par le carbonate de soude la terre préalablement calcinée, en suivant les procédés en usage pour l'analyse des produits vitreux. La quantité de potasse trouvée est considérable; elle varie entre 1,8 et 3 pour 100 de terre : elle explique la fertilité de cette terre, pour le présent comme pour un avenir plus ou moins éloigné; elle rend compte, en même temps, de son origine géologique.

Les faits que j'ai observés relativement à l'existence d'une très-petite quantité de sel marin dans les terrains

des polders de la Vendée s'accordent, d' ailleurs, parfaitement avec ceux qui sont consignés par M. Barral, dans l'importante étude qu'il a faite des moëres du Nord, aux environs de Dunkerque et sur les confins de la Belgique. Après le dessèchement de ces vastes terrains conquis sur la mer, les récoltes n'ont pas cessé d'être mauvaises pendant une quinzaine d'années; elles ne sont devenues bonnes qu'après que l'eau salée a été complétement enlevée par les moulins. Chaque fois que les moëres ont été inondées par des eaux salées, ainsi que cela est arrivé quatre fois en deux siècles par des faits de guerre ou de mauvaise gestion, la mise en culture ne s'est rétablie qu'après un long intervalle, tandis que la végétation reprend immédiatement après les inondations par les eaux douces. Il y a là, par conséquent, une expérience séculaire faite sur une très-grande échelle, puisque les moëres françaises et belges ont une superficie de 2278 hectares.

Cependant, comme pour la plupart des faits agricoles, il ne faut pas trop se hâter de généraliser ces indications : elles concernent les terrains dits *salés* de l'ouest et du nord de la France; mais il en est autrement de ceux du midi, dont la fertilité se maintient en présence d'une quantité de sel marin beaucoup plus considérable. Dans la Camargue, d'après M. Paul de Gasparin, les terres labourables sont extrêmement chargées de sel; elles blanchissent quand le temps est sec, par suite de la formation de cristaux de chlorure de sodium. La sortie du blé n'est assurée qu'en maintenant la terre dans un état constant de fraîcheur à la surface, au moyen d'une couverture de litières.

Il est possible que, sous l'influence d'une température plus élevée, et probablement aussi en raison de l'existence ou de l'addition de matières fertilisantes plus abondantes, les effets dus à la présence du chlorure de sodium soient neutralisés ou amoindris. Cette opinion se trouverait d'ailleurs en harmonie avec celle qui est énoncée par Thaër

dans ses *Principes raisonnés d'Agriculuture* (traduction de Crud, 1812) :

« Lorsqu'on applique cette substance (le sel commun) au sol en trop grande quantité, la végétation en est complétement arrêtée; mais lorsque le sel a été lavé par les pluies et que peut-être il a été en partie décomposé par l'humus, il donne pendant les années suivantes beaucoup de force à la végétation. Lorsqu'on en épand une petite quantité sur un terrain riche, il produit un effet très-sensible, mais de courte durée; en revanche, cet effet est absolument nul, lorsque cette petite quantité a été étendue sur un terrain appauvri... Au reste, même sur le rivage de la mer, le sel est promptement entraîné hors du sol; en effet, lorsqu'on fait l'analyse des terrains de ce genre, on y trouve à peine quelques vestiges de cette substance. »

On peut faire à l'affirmation de Thaër concernant les bons effets du sel sur les terrains riches cette objection, qu'il est bien difficile de dégager la part qui appartient à cette substance d'avec celle qui revient tant aux influences atmosphériques qu'aux matières fertilisantes dont le terrain est déjà pourvu : toutes les expériences faites sur les effets du sel sur la végétation laissent ce côté de la question entièrement dans le vague.

Je n'ai pas besoin de faire remarquer que cette étude des terres des polders laisse bien peu de doute sur la faculté qu'auraient les plantes venues dans ces terrains d'y délaisser le sel marin, de même que les plantes qui végètent dans l'intérieur des terres. Je ne parle pas, bien entendu, des plantes marines, comme les salsolées, la betterave, etc. Il y a tout lieu d'admettre que, dans l'un comme dans l'autre cas, les mêmes plantes empruntent au sol les mêmes éléments. Je suis loin néanmoins de contester que, dans des cas fort limités, le sel puisse produire sur certaines récoltes un effet avantageux. Ces bons résultats trouveraient peut-être leur explication dans un fait qui, je crois, n'a pas encore été

signalé, au moins en ce qui concerne son application à l'agriculture; c'est la propriété que possèdent les chlorures en général et notamment le chlorure de sodium, de dissoudre des quantités très-sensibles de phosphate de chaux. Je pense être agréable aux partisans, encore nombreux, de l'emploi du sel comme amendement, en appelant leur attention sur ce point, qui mérite également d'être pris en considération par les géologues, en raison de la présence constante du chlore dans l'apatite et dans les phosphorites des terrains stratifiés. C'est peut-être à cette action dissolvante qu'il faut rattacher l'influence heureuse qu'on attribue au sel sur les récoltes des terrains déjà pourvus de matières fertilisantes; cette propriété expliquerait l'habitude qu'ont les fermiers anglais d'ajouter une certaine dose de sel au guano qu'ils consomment en si grande quantité : s'il est vrai, comme on l'assure, que le sel favorise le développement des plantes oléagineuses, notamment du colza, son intervention serait justifiée par le transport des phosphates terreux que ces graines contiennent en abondance, bien qu'elles ne renferment pas de sels de soude.

Néanmoins, tout en tenant compte de ces faits, j'estime qu'il convient de renoncer aux exagérations dans lesquelles on est tombé sur l'utilité du sel pour la culture de la terre. Ces exagérations sont d'origine moderne. Or, même en agriculture, il ne faut pas dédaigner l'opinion des anciens : tous s'accordent à signaler les mauvais effets de cette substance.

Sans remonter beaucoup au delà de l'ère chrétienne, Virgile, dans ses *Géorgiques* (liv. II, vers 228), dit « que » les moissons viennent mal dans les terres salées ; qu'on » ne peut même corriger leur mauvaise qualité par la » culture; la vigne et les arbres y dégénèrent égale- » ment, etc. » Il donne même le moyen, un peu primitif, il est vrai, de faire l'essai des terres salées. Pline, tout en recommandant de donner du sel au bétail, n'en affirme pas

moins qu'il rend la terre stérile. Au XVI[e] siècle, Olivier de Serres, dans son *Théâtre d'Agriculture*, ne parle aussi du sel que pour les *bestes de labour*.

Ce n'est qu'au commencement de ce siècle qu'on a préconisé pour la première fois les bons effets du sel comme amendement. Des causes multiples ont concouru à persuader aux agriculteurs que ce produit à bon marché contribuerait puissamment à l'amélioration de leurs terres : le souvenir de l'ancienne gabelle; les influences locales intéressées à la vente du sel à bas prix; la demande incessante, au nom des besoins et des progrès de l'agriculture, de la suppression de l'impôt du sel, demande qui est devenue un moyen d'opposition contre le Gouvernement, quel qu'il soit; des essais plus ou moins bien dirigés dans le but d'affirmer son efficacité comme amendement; l'existence prétendue de composés sodiques dans les plantes cultivées; enfin, les idées de substitution de substances équivalentes empruntées au sol par les végétaux : telles sont les causes principales qui ont donné au sel une importance agricole que les anciens lui déniaient absolument. Parmi ces causes, les unes ne sont pas étrangères à la politique, et leur discussion serait déplacée dans cette enceinte; je demande néanmoins la permission de faire remarquer que, si la culture des terres est désintéressée dans la question du sel, l'impôt sur cette substance, malgré son impopularité, est peut-être encore l'un des impôts les moins vexatoires et les moins lourds à supporter. Quant aux autres causes, elles sont du domaine de la science, et, sous ce rapport, j'ai lieu d'espérer que, si les expériences qui font l'objet de ces études ne sont pas infirmées, elles contribueront à réduire à sa juste valeur la part qu'on attribue au sel dans la production et dans l'amélioration des récoltes.

SUR LE SILICICHLOROFORME ET SUR LES COMPOSÉS QUI EN DÉRIVENT;

PAR MM. C. FRIEDEL ET A. LADENBURG.

Deux Mémoires antérieurs, publiés par l'un de nous, en commun avec M. J.-M. Crafts, ont eu pour objet l'étude des combinaisons éthérées et hydrocarbonées du silicium [1]. Il résulte de cette étude que tous ces composés, ceux anciennement connus et ceux nouvellement découverts, voient également leur constitution interprétée de la manière la plus simple et la plus logique, en admettant que le silicium est tétratomique, comme le carbone. D'autres analogies encore, mises en évidence particulièrement dans le deuxième Mémoire, conduisent à rapprocher ces deux éléments.

Néanmoins, un certain nombre de combinaisons du silicium semblaient échapper à cette loi. Il fallait donc les étudier de près pour voir si leur composition s'accordait, oui ou non, avec l'hypothèse que nous venons d'énoncer. Tel est le but du présent travail.

Silicichloroforme. — En 1857, MM. Buff et Wöhler ont obtenu, en chauffant du silicium dans un courant d'acide chlorhydrique sec, une combinaison à laquelle ils ont attribué la formule $Si^2Cl^3 + 2HCl (Si = 21)$ [2].

Quelque temps après, M. Wöhler crut devoir doubler la précédente formule, pour faire mieux ressortir l'analogie qu'il pensait exister entre cette combinaison et le *leucone*, produit provenant de l'action de l'acide chlorhydrique, puis de la lumière sur le siliciure de calcium [3].

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 1, et t. XIX, p. 334.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIV, p. 94.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVII, p. 257.

Il assigna au chlorure la formule $Si^6Cl^{10}H^4$ (Si = 14) et au composé qui prend naissance par l'action de celui-ci sur l'eau glacée la formule correspondante $Si^6O^{10}H^4$. Il exprima en même temps l'opinion que ce dernier composé était identique avec le leucone.

Néanmoins, M. Wöhler ne pensait pas avoir obtenu ces combinaisons dans un état complet de pureté, et considérait la question de leur véritable composition comme restant encore ouverte. Il termine son Mémoire par les paroles suivantes : « L'existence et l'individualité de toutes ces combinaisons sont bien démontrées ; mais il reste des doutes sur leur véritable composition, et de nouvelles recherches sont nécessaires pour établir celle-ci. Le manque de temps m'oblige d'abandonner ce travail à d'autres, qui seront peut-être plus heureux dans la recherche de méthodes de purification de ces corps que je ne l'ai été, malgré tous mes efforts. »

En effet, on ne peut s'empêcher, à la simple lecture des Mémoires cités, d'éprouver quelques doutes sur l'exactitude des formules acceptées. Le chlorure nouveau bout à 42 degrés et le chlorure de silicium à 59 degrés. Or en général, on voit le point d'ébullition s'élever, en même temps que la molécule se complique; ici, tout au contraire, le composé $Si^6Cl^{10}H^4$ aurait eu son point d'ébullition situé 20 degrés au-dessous de celui du chlorure de silicium Si^2Cl^4. D'ailleurs, rien dans les expériences indiquées ne pouvait indiquer le poids moléculaire du composé; la densité de sa vapeur n'avait pas été déterminée.

Nous avions donc le droit de chercher une interprétation plus simple des faits observés et en même temps un fil conducteur pour les expériences de vérification que nous devions entreprendre. L'hypothèse de la tétratomicité du silicium nous a dès l'abord fourni l'une et l'autre de la manière la plus heureuse. Nous avons supposé que dans le groupe $SiCl^4$ (Si = 28) une partie du chlore pouvait être

remplacée par de l'hydrogène. Il pouvait ainsi se former un composé $SiHCl^3$, analogue au chloroforme. Si les nombres trouvés par MM. Buff et Wöhler dans leurs analyses ne s'accordaient pas avec cette formule, la cause pouvait s'en trouver dans le mélange d'une certaine proportion de chlorure de silicium. Ces deux savants ont, en effet, reconnu que ce chlorure se forme toujours dans la réaction. En admettant cette réduction du poids moléculaire, tout devenait facile à comprendre, la volatilité du produit, aussi bien que ses relations avec le chlorure de silicium.

Pour préparer le composé, nous avons suivi exactement la méthode indiquée par MM. Buff et Wöhler ; nous avons fait passer sur du silicium cristallisé remplissant un tube de verre vert un courant lent d'acide chlorhydrique sec. Le tube était placé sur une grille à analyse et chauffé à une température inférieure au rouge. La proportion de chlorures formés est considérable ; mais la plus grande partie du produit est du chlorure de silicium. Ce n'est que par des distillations fractionnées répétées un grand nombre de fois qu'on peut isoler deux portions bouillant, l'une entre 35 et 37 degrés et l'autre entre 55 et 60 degrés. La dernière est formée de chlorure de silicium ; la première est la combinaison découverte par MM. Buff et Wöhler à l'état de pureté.

L'analyse de ce corps a été faite de la manière suivante : la substance a été pesée dans une ampoule dont on avait d'avance déterminé le poids. Cette ampoule a été introduite dans un tube à parois assez épaisses, rempli d'une solution étendue d'ammoniaque. Le tube a été scellé à la lampe et l'ampoule brisée par agitation du tube. Il se produit une réaction assez vive avec dégagement d'hydrogène et dépôt de silice. Quand elle est terminée, on ouvre le tube d'abord à la lampe, puis plus largement ; on verse son contenu dans une capsule de platine et on évapore à sec au bain-marie. On reprend par l'eau et on filtre. La silice reste

sur le filtre avec le verre de l'ampoule; on obtient son poids en calcinant, pesant et déduisant le poids de l'ampoule.

Dans le liquide filtré, on dose le chlore.

Au lieu du tube scellé, on peut employer un flacon bien bouché à l'émeri; mais on risque davantage d'éprouver des pertes par suite de projection du liquide au moment où l'on débouche le flacon, dans lequel il existe une certaine pression par suite du dégagement d'hydrogène.

Les analyses ont donné :

	Matière.	Silice.	Chlorure d'argent.	Argent réduit.
I......	0gr,376	0gr,167	(Le chlore s'est perdu.)	
II.....	0,2555	0,1124	0gr,7975	0gr,012

ce qui donne pour 100 :

	I.	II.	Théorie $SiCl^3H$.
Silice...........	20,72	20,53	20,66
Cl.............	»	78,76	78,59

Comme on voit, ces analyses s'accordent exactement avec la formule $SiCl^3H$. Celle-ci a été vérifiée par la détermination de la densité de vapeur qui a été faite par le procédé de Gay-Lussac et trouvée de 4,64. Théorie 4,69.

Ce nombre résulte des données suivantes :

Substance employée...............	$0^{gr},241$
Volume de la vapeur..............	$70^{cc},5$
Température du bain..............	100°
Hauteur barométrique.............	$758^{mm},2$
Hauteur du mercure dans la cloche...	$168^{mm},5$
Température extérieure............	15°

Le chlorure possède toutes les propriétés décrites par les auteurs de sa découverte et spécialement celle de faire

explosion avec la plus grande facilité quand il est mélangé d'air. Il suffit alors d'en approcher un corps chaud pour provoquer une détonation. Son apparence et son odeur sont celles du chlorure de silicium. L'eau le décompose aussi facilement que ce dernier, mais avec dégagement d'hydrogène, ce qui l'en distingue immédiatement, de même que la propriété de détoner avec l'air.

Le chlore réagit sur lui à la température ordinaire en donnant naissance à de l'acide chlorhydrique et à du chlorure de silicium, suivant l'équation :

$$SiCl^3H + Cl^2 = HCl + SiCl^4.$$

L'expérience a été faite avec un produit impur bouillant de 37 à 45 degrés et qui était contenu dans un ballon communiquant avec un récipient refroidi à l'aide d'un mélange réfrigérant. Quand on a vu que le chlore cessait d'être absorbé, on a distillé ; le produit a passé entre 57 et 60 degrés et n'était autre chose que du chlorure de silicium.

Le brome n'agit pas à froid sur le silicichloroforme. Un mélange des deux corps se décolore à 100 degrés en donnant sans doute un chlorobromure $SiCl^3Br$.

Anhydride siliciformique. — L'action de l'eau à zéro sur le silicichloroforme présente un grand intérêt. Elle a déjà été étudiée par MM. Buff et Wöhler, qui ont assigné au produit de cette réaction la formule

$$Si^2O^3 + 2HO (Si = 21).$$

Cette formule est d'accord avec quelques-unes seulement de leurs analyses. Il est d'ailleurs difficile d'obtenir le produit en question non mélangé de silice ; en présence de l'eau, la moindre élévation de température le décompose partiellement avec dégagement d'hydrogène et formation de silice ; la silice formée ne peut plus être séparée du produit.

Pour le préparer à l'état de pureté, nous avons employé une portion de silicichloroforme bouillant entre 34 et 37 degrés et qui était exempt de chlorure de silicium, ainsi que l'avaient prouvé les analyses. Ce chlorure a été distillé lentement dans de l'eau pure refroidie à zéro. Le tube abducteur était terminé par un entonnoir, afin d'éviter qu'il ne fût obstrué par la formation du composé solide. Dès que les premières bulles ont traversé l'eau, il s'est formé un corps blanc insoluble qui a été rapidement séparé à l'aide d'un filtre, lavé à l'eau glacée, exprimé entre des doubles de papier joseph, puis séché dans le vide sur l'acide sulfurique. Après ces opérations, il a pu être séché à 150 degrés sans décomposition. Il se présente alors sous la forme d'une poudre blanche dont l'aspect ne diffère pas beaucoup de celui de la silice.

Pour l'analyser, on l'a traité avec précaution par une solution étendue d'ammoniaque. En évaporant et calcinant, on avait la silice.

L'hydrogène a été dosé à l'état gazeux. Pour cela, on introduisait un poids donné (très-faible) du produit dans une petite ampoule, et cette dernière était passée dans une cloche graduée renversée sur le mercure. L'ampoule ouverte, on commençait par mesurer le volume de la petite quantité d'air introduite dans la cloche avec le produit; puis on ajoutait quelques centimètres cubes d'une solution concentrée de potasse. La décomposition du chlorure se faisait très-rapidement et était encore complétée par l'agitation de la cloche. Après que le gaz avait eu le temps de prendre la température ambiante, on faisait une nouvelle lecture, et la différence donnait le volume d'hydrogène qui, ramené à zéro et à la pression de 760 millimètres, fournissait le poids de cet élément. Il importe de remarquer que la quantité d'hydrogène obtenue est double de celle réellement contenue dans la substance. En effet, pour la formation de la silice, non-seulement l'hydrogène combiné au silicium

se trouve éliminé, mais une quantité correspondante d'eau est décomposée avec mise en liberté d'hydrogène.

Voici les résultats de ces analyses :

	Matière employée.	Silice.
	gr	gr
I............	0,1935	0,2166
II............	0,2667	0,3027
		Hydrogène.
III..........	0,0682	31^{cc} à 11° et à 770^{mm}
IV..........	0,0563	25^{cc} à 12° et à $757^{mm},1$

Ce qui correspond en centièmes à

	I.	II.	III.	IV.	Théorie ($Si^2O^3H^2$).
Si.....	52,25	52,94	»	»	52,83
H....	»	»	1,98	1,88	1,88

On voit que ces résultats conduisent à la formule $Si^2O^3H^2$ et que la réaction qui donne naissance au produit est exprimée par l'équation :

$$2SiCl^3H + 3H^2O = \left.\begin{matrix} SiOH \\ SiOH \end{matrix}\right\} O + 6HCl.$$

Deux des dosages de silice publiés par MM. Wöhler et Buff s'accordent bien avec la formule précédente. Ces savants indiquent d'ailleurs que ces dosages se rapportent à un produit brûlant avec vivacité. Les nombres trouvés sont

$$Si = 52,75 \text{ et } 52,54.$$

Il est clair que les dosages qui donnent les résultats les plus élevés doivent être les meilleurs, le mélange de silice tendant à faire baisser la proportion de silicium.

Les proportions du corps blanc sont celles décrites par les auteurs de sa découverte. Les plus caractéristiques sont les suivantes : il brûle avec flamme et il se dissout rapidement dans la potasse avec dégagement d'hydrogène.

Éther siliciformique tribasique. — L'étude de l'action du silicichloroforme sur l'alcool absolu a donné des résultats intéressants. Elle a fourni un composé nouveau, qui prend naissance en vertu de l'équation

$$SiCl^3H + 3C^2H^6O = SiH'''(OC^2H^5)^3 + 3HCl.$$

Pour éviter des complications dans la réaction et la formation de polysilicates, il faut employer de l'alcool entièrement privé d'eau. Celui qui nous a servi avait été déshydraté par le procédé indiqué par MM. Friedel et Crafts, et qui consiste à chauffer avec du silicate d'éthyle de l'alcool préalablement distillé sur de l'éthylate de sodium.

La réaction du silicichloroforme sur l'alcool se fait en laissant tomber goutte à goutte l'alcool dans un matras à long col renfermant le chlorure. Il est inutile de refroidir, le dégagement de l'acide chlorhydrique suffit à abaisser fortement la température. Le mélange des quantités pesées à l'avance ayant été ainsi effectué, on chauffe doucement, puis on distille. Il passe d'abord quelques gouttes d'alcool, mais le produit ne commence à distiller que vers 140 degrés, point à partir duquel la température s'élève peu à peu. La pureté du produit dépend naturellement de celle du chlorure employé. Lorsque ce dernier est mélangé de chlorure de silicium, le produit contient une proportion correspondante de silicate d'éthyle. C'était le cas dans la première opération que nous avons faite et dans laquelle nous nous sommes servis d'un chlorure bouillant entre 37 et 45 degrés.

Un certain nombre de distillations fractionnées permet de séparer le nouveau produit du silicate d'éthyle. On l'obtient ainsi sous la forme d'un liquide limpide bouillant de 134 à 137 degrés, et ayant une composition qui répond à la formule $SiH(OC^2H^5)^3$, ainsi que le prouvent les analyses suivantes :

	Matière.	Silice.	
I..............	0,336	0,1203 (¹).	
	Matière.	Acide carbonique.	Eau.
II..............	0,2988	0,482	0,2502
	Matière.	Acide carbonique.	Eau.
III..............	0,254	0,413	0,254

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	Théorie. $SiC^6H^{16}O^3$.
Si.........	16,71	»	»	17,07
C.........	»	43,99	44,33	43,90
H.........	»	9,30	9,72	9,75

Le nouvel éther est un liquide incolore, facilement altérable par l'air humide, d'une odeur agréable qui rappelle celle du silicate d'éthyle. Il bout à 134 degrés. L'eau le décompose lentement, l'ammoniaque et la potasse plus rapiment, avec un vif dégagement d'hydrogène. Sa vapeur, mêlée à l'air, détone. Sa constitution le rapproche du corps intéressant obtenu par M. Kay, en faisant réagir le chloroforme sur l'alcoolate de sodium, et qui a été nommé *éther formique tribasique*, parce qu'on a considéré le chloroforme comme un chlorure correspondant à l'acide formique.

Il est d'ailleurs caractérisé par une réaction très-curieuse qui le distingue nettement du silicate d'éthyle. Lorsqu'on y projette un fragment de sodium, on voit se produire d'abord un léger dégagement d'hydrogène provenant probablement de l'humidité apportée par le sodium. Si l'on chauffe ensuite doucement, on provoque un nouveau dégagement gazeux. Le gaz qui se produit est de l'hydrogène silicé, facile à re-

(¹) On a décomposé le produit, avec précaution dans un creuset de platine par l'ammoniaque alcoolique, évaporé et calciné.

connaître par la manière dont il brûle. Il se forme des flocons de silice, et l'intérieur du tube se revêt d'une couche de silicium brun amorphe.

Nous avons mis à profit cette réaction pour obtenir l'hydrogène silicé à l'état de pureté, ce qui n'avait pas pu être fait par les procédés ordinaires. Nous avons opéré de la manière suivante : 5 grammes environ de l'éther ont été introduits dans un tube bouché, muni d'un tube abducteur; du sodium a été ajouté, et le tube a été chauffé doucement. La plus grande partie du gaz qui se dégageait a servi à balayer l'air de l'appareil, et les dernières portions seulement ont été recueillies sur le mercure dans un tube gradué ([1]). Le volume du gaz ayant été lu, de la potasse concentrée a été introduite dans le tube, et le gaz agité avec elle aussi longtemps que l'on observait une augmentation du volume. Après que toute augmentation avait cessé et que le gaz avait pris la température ambiante, on faisait une nouvelle lecture à la même température et sous la même pression que la précédente. Le gaz restant dans l'éprouvette était de l'hydrogène pur. On a trouvé ainsi :

	Volume du gaz employé.	Volume après la décomposition.	Rapport des volumes.
I.	4,8 cc	18,5 cc	3,86 cc
II.	1,9	7,6	4,00
III.	2,8	11,1	3,96

Lorsque l'hydrogène silicé est décomposé par la potasse, il est clair que, pour former de la silice, l'hydrogène silicé doit dégager, outre l'hydrogène qu'il renferme, une quantité d'hydrogène égale à 4H pour chaque atome de Si. Le

([1]) Dans cette opération, il faut avoir soin de ne pas recueillir dans l'éprouvette le mélange d'air et d'hydrogène silicé qui se dégage au premier moment. Sous une pression réduite, le mélange peut faire explosion spontanément, ainsi que cela nous est arrivé.

volume final étant quadruple du volume primitif, si la molécule d'hydrogène silicé ne renferme que 1 atome de silicium, 2 volumes de gaz devront donner ainsi 4 volumes d'hydrogène; et, comme on en obtient en réalité 8 volumes, il en résulte que l'hydrogène silicé renferme déjà 4H et a pour formule SiH^4.

L'hydrogène silicé pur est incolore et non spontanément inflammable à la température et sous la pression ordinaires. Une très-légère élévation de température suffit pour l'enflammer. Lorsqu'on le dégage sur le mercure, il suffit d'approcher de l'endroit où viennent crever les bulles, une lame de couteau chauffée pour provoquer une inflammation accompagnée d'une détonation assez vive. L'échauffement du mercure ainsi produit est suffisant pour allumer les bulles suivantes.

La diminution de pression paraît aussi provoquer l'inflammation d'un mélange d'air et d'hydrogène silicé. Ayant recueilli une certaine portion de ce gaz dans une cloche sur le mercure, et y ayant ensuite fait passer une petite quantité d'air, nous avons observé une inflammation spontanée du mélange. La hauteur de la colonne mercurielle était de 10 à 15 centimètres. MM. Buff et Wöhler ayant toujours obtenu l'hydrogène silicé à l'état de mélange avec l'hydrogène, on comprend que la simple diminution de pression due à ce mélange ait pu le rendre spontanément inflammable à l'air.

Restait à interpréter la réaction qui donne naissance à l'hydrogène silicé. Après l'action du sodium sur l'éther siliciformique tribasique, il reste dans le tube du sodium métallique et un liquide. Le sodium est brillant, et quelques points seulement sont recouverts d'un léger enduit noir, formé probablement par un peu de silicium réduit. Le liquide était du silicate d'éthyle pur, et a passé tout entier à la distillation entre 165 et 169 degrés.

Le sodium ne paraît donc pas intervenir dans la réac-

tion; il ne fait que la déterminer, et l'équation du phénomène est la suivante :

$$4\,SiH(OC^2H^5)^3 = SiH^4 + 3\,Si(OC^2H^5)^4.$$

Nous avons vérifié l'exactitude de cette équation en pesant la substance avant et après l'opération.

Nous avons trouvé :

Poids du sodium avant l'opération......	$0^{gr},22$
» après l'opération......	$0^{gr},22$

Il n'y a donc pas eu changement de poids du métal.

Poids de l'éther avant la réaction......	$0^{gr},730$
Poids du silicate d'éthyle formé........	$0^{gr},695$

D'après l'équation indiquée, la quantité d'éther employée doit fournir $0^{gr},694$ de silicate d'éthyle. L'équation correspond donc à la réaction; mais elle ne l'explique pas et ne donne aucun jour sur le rôle du sodium, qui est pourtant essentiel. Nous avons essayé de remplacer le sodium par la mousse de platine, pensant qu'il pourrait y avoir en jeu une condensation gazeuse à la surface d'un corps solide; mais il ne s'est produit aucune réaction, et l'éther a pu être distillé sans altération sur la mousse de platine.

Nous nous voyons donc forcés de laisser sans réponse la question de savoir comment se produit la singulière réaction que nous venons d'étudier.

Conclusions. — Dans le travail qui précède, nous avons montré que deux composés importants, paraissant échapper à la loi de tétratomicité du silicium, y étaient ramenés par une étude plus approfondie.

Nous avons montré qu'il existe une analogie très-grande de constitution entre ces composés et ceux qui en dérivent, et un certain nombre de combinaisons carbonées. Nous avons vu le groupement SiH jouer le rôle d'un radical tria-

tomique, exactement comme peut le faire le groupement CH. C'est ce que démontre la comparaison des formules suivantes :

$SiHCl^3$	$CHCl^3$
Silicichloroforme.	Chloroforme.
$\left.\begin{matrix}SiHO\\SiHO\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}CHO\\CHO\end{matrix}\right\}O$
Anhydride siliciformique.	Anhydride formique inconnu.
$(SiH)'''(OC^2H^5)^3$	$(CH)'''(OC^2H^5)^3$
Éther siliciformique tribasique.	Éther formique tribasique de Kay.
SiH^4	CH^4
Hydrogène silicé.	Hydrure de méthyle.

L'inspection de ce tableau fait ressortir les analogies que nous avons cherché à exprimer par les noms adoptés pour les composés sur lesquels porte ce travail. Il n'est pas nécessaire d'insister sur ce point, qu'à côté de l'analogie de constitution et de celle qui en résulte pour certaines réactions, il peut exister une différence entre ces corps pour d'autres réactions, différence provenant de celle même de la nature des éléments mis en jeu. C'est ainsi que le chloroforme est un corps très-stable en présence de l'eau, et que le silicichloroforme est décomposé instantanément par elle; que la vapeur de silicichloroforme, mélangée à l'air, détone facilement, tandis que celle de chloroforme a de la peine à brûler, etc. Chaque élément intervient dans la combinaison en obéissant à la loi de l'atomicité, mais apporte avec lui ses propriétés spéciales, qui sont seulement plus ou moins masquées par son union avec les autres éléments. C'est ainsi, nous semble-t-il, qu'il faut comprendre les analogies que nous cherchons à faire ressortir.

RECHERCHES SUR LA NATURE ET L'ORIGINE DES FERMENTS;

Par M. A. BÉCHAMP.

Lu à l'Académie des Sciences, le 23 octobre 1871.

Dans une Note que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie, sous ce titre : « Conclusions concernant la nature de la mère de vinaigre et des microzymas en général (1) », je m'étais proposé de démontrer :

1° Que la mère de vinaigre n'était, en quelque sorte, qu'un conglomérat de microzymas; n'avait d'autre spécificité botanique et morphologique que celle des petits corpuscules qui la constituent; persistait indéfiniment avec sa structure actuelle si on la conservait dans le vinaigre ou dans un autre milieu approprié; était capable de transformer le sucre de canne en le faisant fermenter.

2° Que les microzymas de la mère de vinaigre, introduits dans l'empois de fécule, préparé avec du bouillon de levûre de bière ou de viande, ou dans une dissolution de sucre de canne faite avec les mêmes bouillons, en présence du carbonate de chaux pur, engendrent des bactéries, qui consomment la fécule ou le sucre de canne en produisant avec l'une de l'acide butyrique, avec l'autre de l'acide lactique, et de l'acide acétique avec tous les deux.

3° Que les mêmes microzymas, introduits dans du bouillon de levûre ou de viande sucré, mais sans addition de carbonate de chaux, engendrent, au contraire, de belles cellules opérant la fermentation alcoolique normale du sucre de canne.

En fait, les ferments organisés se réduisent à trois types : le type cellule, dont la levûre de bière est l'exem-

(1) Pli cacheté du 30 décembre 1868, ouvert le 12 avril 1869 (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVIII, p. 877).

ple classique; le type bactérie et le type microzyma. Or, dans les expériences de la Note que je viens de résumer, les choses se sont passées comme si le microzyma, certaines conditions favorables étant données, était le facteur et des bactéries et des cellules.

Admettant donc qu'il y a des microzymas facteurs de bactéries et de cellules, je me suis demandé si la réciproque ne serait pas vraie, savoir : si l'on ne pourrait pas, par une opération physiologique inverse, transformer une cellule de ferment en microzymas et en bactéries?

Pour répondre à cette question, j'ai institué les expériences dont je vais avoir l'honneur de rendre compte à l'Académie.

I. J'espérais modifier la levûre de bière dans sa fonction et dans sa forme, en faisant agir la même masse de ferment sur des quantités renouvelées de sucre, toujours en présence du carbonate de chaux. Il se trouva que dans ces conditions, c'est-à-dire dans un milieu se saturant sans cesse, elle transforme aussi complétement et *plus longtemps* le sucre de canne en alcool que dans l'opération classique. 50 grammes de levûre de bière ont transformé, du 28 juillet 1869 au 8 février 1870, sans interruption, en ne dégageant que de l'acide carbonique, successivement 200, 90, 30, 50 et 100 grammes de sucre. Après cette longue activité, qui n'était pas tarie, la levûre se retrouva à l'état de cellule; mais elle était pâle, comme épuisée et très-granuleuse; un grand nombre de granulations moléculaires mobiles devinrent libres, de nouvelles cellules plus petites apparurent, mais point de bactéries, si ce n'est accidentellement. La quantité d'alcool que l'on obtint, dans les opérations qui n'avaient pas dévié, était normale, environ 60 centimètres cubes pour 100 grammes de sucre.

Le carbonate de chaux ne modifie donc pas la fonction de la levûre de bière et ne détermine que très-lentement une altération d'où résulte l'apparition d'un grand nom-

bre de microzymas. C'est la seule conclusion qu'il soit permis de tirer de cette expérience; mais il importait de la noter à cause de ce qui suit.

II. La levûre de bière, comme on le sait, ne fait pas subir la fermentation alcoolique à la fécule; pourtant son action n'est pas nulle. Elle fluidifie l'empois en produisant de la fécule soluble et de la dextrine, et il est très-remarquable que cette espèce de fermentation ne va jamais jusqu'au glucose. C'est sans doute parce que la levûre ne peut pas se nourrir des produits de la transformation que l'action s'arrête là, et qu'il ne se forme un peu d'acide acétique et d'acide lactique, que dans les circonstances où l'on voit la levûre disparaître pour faire place à des microzymas, à des vibrions et à des bactéries. Ce sont ces métamorphoses intéressantes de la levûre que je vais essayer de faire connaître. Il y a deux cas à considérer : celui où le carbonate de chaux n'intervient pas et celui où il intervient.

Avant de les exposer, je ferai une remarque générale applicable à tout ce travail. Il s'agit des précautions qu'il est indispensable de prendre si l'on ne veut pas être égaré. C'est ainsi que j'ai employé la créosote ou l'acide phénique pour me mettre à l'abri, non des poussières de l'atmosphère, ce qui est presque impossible dans cette sorte de recherches, mais de l'influence des germes que l'on est forcé d'y admettre. Je rappellerai, à ce propos, que les liqueurs les plus altérables : l'infusion de levûre sucrée ou non, la gélatine, l'albumine, créosotées ou phéniquées à doses non coagulantes, se conservent inaltérées, limpides, pendant plusieurs années, même dans des vases à large surface simplement couverts d'une feuille de papier. Cela posé, dans toutes les expériences qui vont être résumées, la levûre était soigneusement purifiée par lévigation dans de l'eau créosotée; elle était ensuite mise à égoutter dans une enceinte également phéniquée ou créosotée. Le carbonate de

chaux était préparé dans des liqueurs bouillantes et créosotées. Les lavages étaient faits également avec l'eau phéniquée ou créosotée. J'ajouterai, enfin, qu'au moment de les employer, la levûre et le carbonate de chaux étaient reconnus, l'une, exempte de toute production étrangère, l'autre de granulations moléculaires. Quant à la fécule de pomme de terre, elle était choisie très-pure.

Transformations que la levûre éprouve dans l'empois. — Un mélange de 10 à 20 grammes de levûre avec 300 grammes d'empois, à la température de 24 à 35 degrés, se fluidifie plus ou moins rapidement, selon que la dose d'acide phénique ou de créosote est moins ou plus abondante. La levûre subit d'abord dans son aspect des changements assez remarquables. Au début, on dirait que la cellule se tuméfie, son noyau devient plus apparent et envahit la cavité presque tout entière; peu à peu on voit apparaître dans le noyau un ou plusieurs points brillants qui s'y meuvent dans tous les sens en ne dépassant pas son contour; pendant ce temps, la cellule pâlit de plus en plus, le noyau est comme résorbé, et à sa place, le plus souvent accumulées contre la paroi de la cellule, un amas de granulations moléculaires devenues immobiles. En même temps que ces phénomènes s'accomplissent, le champ de la préparation se recouvre de myriades de microzymas d'une extrême agilité. Le globule de levûre pâlit de plus en plus et la moindre pression sur le porte-objet le déforme : on dirait des mouvements amiboïdes. Si la préparation n'est pas trop créosotée, on constate aisément que le nombre des globules de levûre diminue, des vibrions paraissent, se mouvant avec rapidité d'un mouvement ondulatoire, et tandis que leur nombre s'accroît celui des microzymas diminue; les vibrions disparaissent à leur tour, et à leur place des légions de bactéries envahissent la préparation; les globules de levûre disparaissent de plus en plus, comme par une résorption individuelle. A un moment

donné, on ne voit réellement plus aucune cellule de levûre, plus de microzymas : il n'y a plus que des bactéries de toute grandeur et mobilité. Il y en a aussi d'immobiles et d'articulées. Enfin, peu à peu, les bactéries elles-mêmes disparaissent, semblent se diviser, et la préparation ne présente plus que des microzymas simples ou accouplés de la grandeur du *bacterium termo*.

Ce tableau est l'expression de ce qui arrive toutes les fois que la levûre est placée dans les conditions de l'inanition; on peut le reproduire en laissant séjourner les globules dans l'eau distillée, seulement alors le passage des vibrions aux bactéries est plus difficile.

Ne pourrait-on pas soutenir que la fluidification de l'empois n'est pas provoquée par la levûre elle-même, mais par les bactéries et par les vibrions qui naissent dans le mélange? Pour s'assurer qu'il n'en est rien, il suffit de forcer un peu la dose de créosote ou d'acide phénique. Lorsque, par exemple, on ajoute 4 gouttes de l'un de ces agents à 100 centimètres cubes du mélange, on retarde presque indéfiniment la destruction totale du globule de levûre; mais l'empois ne se fluidifie pas moins, des myriades de microzymas envahissent la préparation, mais jamais ni vibrions ni bactéries n'apparaissent. Les choses se passent dans ce cas comme si la créosote ou l'acide phénique entravaient à la fois la résorption de la cellule et l'évolution des microzymas en vibrions et en bactéries. Quoi qu'il en soit, cette expérience vient à l'appui de cette remarque que j'ai faite, il y a de cela déjà seize ans, que la créosote et l'acide phénique rendent inféconds les germes que l'air peut apporter dans les mélanges; empêchent une fermentation de commencer par la naissance des ferments, mais n'entravent pas l'activité d'un ferment déjà développé. Elle rappelle aussi cette observation de M. Chevreul : les vapeurs d'essence de térébenthine empêchant la germination de certainesgraines.

Les phénomènes d'ordre physiologique que je viens d'énumérer sont notablement différents lorsque, tout étant d'ailleurs semblable, on introduit du carbonate de chaux dans le mélange. La fluidification de l'empois s'accomplit de la même manière, mais un peu plus rapidement. Au début, la levûre présente les apparences déjà décrites. Les vibrions succèdent aux microzymas et les bactéries aux vibrions. Mais, en outre, dans presque toutes les expériences, quand j'ai observé à temps, j'ai vu les vibrions précédés ou accompagnés d'une foule de petits corps de forme elliptique qui ressemblent étrangement aux *amylobacters* de M. Trécul. Ils se meuvent lentement, on pourrait dire majestueusement, en s'avançant dans le sens de leur grand diamètre. Toute leur masse semble homogène, et ils sont très-brillants. On en voit qui semblent soudés bout à bout, l'un plus gros que l'autre, le plus gros entraînant le plus petit. Quelquefois ces formes sont accompagnées d'une grosse bactérie cylindrique également mobile qui porte à l'une de ses extrémités un noyau brillant. La durée de l'existence de ces formes rappelant les amylobacters n'est pas très-grande. Enfin tout disparaît, et il ne reste plus que des bactéries; en même temps tous les globules de levûre s'évanouissent peu à peu, la préparation prenant finalement la même apparence que dans le cas de l'expérience sans carbonate de chaux.

J'ai craint que quelques-unes de ces apparences ne pussent être attribuées à la fécule elle-même, qui à la rigueur pourrait apporter dans le mélange quelques restes du végétal dont elle provient : il n'en est rien, car elles se reproduisent également quand on fait usage de fécule soluble.

Dans les expériences où l'on fait intervenir le carbonate de chaux, on peut également, en forçant un peu les doses de créosote, retarder la résorption de la cellule de la levûre ou même l'empêcher, ainsi que l'apparition des vibrions, bactéries, etc.

La différence chimique entre les expériences avec carbonate de chaux et celles qui sont faites sans cette addition, c'est que, dans ces dernières, les produits volatils ou acides sont très-peu abondants; il ne se dégage point ou presque pas de gaz et on ne trouve que peu d'acide acétique et d'acide lactique, sans acide butyrique. Il n'y a donc pas putréfaction de la levûre. Dans les autres, dès le début, il se dégage de l'acide carbonique pur, et ensuite un mélange d'acide carbonique et d'hydrogène; alors toute la fécule soluble et la dextrine disparaissent pour donner une quantité correspondante d'alcool, d'acide acétique et d'acide butyrique. J'ajoute que les ferments qui proviennent de ces opérations peuvent indifféremment servir de ferment lactique ou de ferment butyrique.

Si dans le cas de l'addition du carbonate de chaux on empêche l'évolution des microzymas en bactéries, on empêche du même coup la formatiou de l'acide butyrique et on ne trouve que de très-petites quantités d'acide acétique et d'acide lactique.

Le temps ne me permet pas d'appuyer sur les preuves que les poussières atmosphériques ne sont pour rien dans ces phénomènes. J'y insisterai dans l'expérience suivante.

D'après ce qui précède, les choses se passent comme si la levûre en se résorbant elle-même, se réduisait en microzymas et comme si ceux-ci évoluaient ensuite en vibrions, bactéries, etc. Cette considération a conduit à tenter une expérience qui peut paraître téméraire, aussi ne la donnerai-je qu'avec la plus grande réserve, tant elle me paraît grosse de conséquences.

III. Lorsque l'on broie ensemble sur une plaque de verre, avec une mollette, de la levûre et du carbonate de chaux, en arrosant de temps en temps avec de l'eau légèrement créosotée, on finit par réduire les cellules en particules si ténues qu'elles ressemblent aux granulations moléculaires des organismes animaux; sous le microscope elles

en ont la mobilité; on croirait avoir affaire aux microzymas des opérations précédentes. Je me suis demandé si ces granulations ne posséderaient pas quelques-unes des propriétés des microzymas de la mère de vinaigre, comme de former des bactéries et des cellules dans les mêmes circonstances. Pour m'en assurer, j'ai fait les expériences suivantes :

(*a*) La moitié du produit broyé a été introduite dans du bouillon de levûre sucré et légèrement créosoté. Au moment où le mélange était fait, j'ai essayé de voir combien de globules de levûre avaient échappé au broiement. Sur quatre préparations microscopiques et dans 120 champs, il y avait 12 globules de levûre encore reconnaissables, mais extrêmement pâles. Cela fait, le ballon a été muni d'un tube abducteur et l'expérience a marché à la température du laboratoire. La préparation a été examinée tous les jours. Peu à peu, sans que, à aucun moment, des vibrions ou des bactéries apparussent, le nombre des globules augmenta pendant que celui des granulations moléculaires diminua; en même temps une fermentation vive s'établit, de l'acide carbonique pur se dégagea et à la fin l'alcool trouvé était proportionnel au sucre employé, totalement disparu. Six jours après le début de l'expérience, il y avait en moyenne 6 globules par champ, neuf jours après 10 à 15 globules. Ils avaient plus que centuplé.

(*b*). L'autre moitié de la levûre broyée a été introduite dans l'empois fait avec le même bouillon de levûre. Des bactéries se développèrent bientôt en grand nombre, tandis que les granulations moléculaires diminuèrent. A aucun moment on n'a aperçu des globules dans le mélange.

On a le droit d'objecter que la levûre a été broyée au contact de l'air. Pour lever cette objection, j'ai fait broyer dans le même lieu, sur la même table, pendant le même temps, du carbonate de chaux arrosé d'eau légèrement

créosotée et j'ai introduit la matière broyée par moitié dans le même bouillon de levûre sucré et dans une partie de l'empois, fait avec le même bouillon de levûre. Dans le bouillon sucré et dans l'empois, il ne se développa que des bactéries; à aucun moment de l'expérience, je n'ai pu constater la présence d'aucun globule, ni dans l'un, ni dans l'autre mélange.

Enfin, comme il fallait tenir compte des globules échappés au broiement, j'ai, au même moment, introduit dans une autre partie du même bouillon de levûre sucré additionné d'un peu de carbonate de chaux, gros comme une lentille de la même levûre non broyée. Il y avait, au début, dans le mélange, en moyenne 3 globules sur 2 champs. Après le même temps que pour la levûre broyée, j'en ai compté en moyenne 5 à 6 par champ. Ils avaient à peine quintuplé.

Cette expérience est, comme les précédentes, de 1869. Je l'ai répétée depuis avec le même succès sur de la levûre mieux broyée.

Si j'ai réussi à lever les objections que soulève ce genre de recherches, il me semble que, dans la dernière expérience, les choses se sont passées comme si le broiement avait réduit la cellule de la levûre dans les éléments histologiques fondamentaux qui ont servi à la construire, de la même manière que la démolition d'un palais révèle les matériaux qui ont servi à l'édifier.

Enfin, si je ne me fais pas illusion, je crois que la confirmation de ces faits et leur démonstration définitive auraient pour conséquence de lever bien des difficultés touchant l'origine des ferments et des cellules en général.

Ces recherches sont d'ailleurs aussi intéressantes pour le physiologiste et le médecin que pour le chimiste. Elles ne sauraient laisser indifférent le philosophe lui-même, car

elles touchent de près à la grave question de l'origine des êtres. Pourtant rien n'est plus vague que les notions que nous possédons sur ce sujet. C'est pourquoi je prie l'Académie de me permettre de lui présenter les réflexions que mes expériences m'ont suggérées.

Tandis qu'une École affirme que la matière, en vert de ses énergies ou aptitudes propres, peut, d'emblée, passer de l'*état inorganisé*, c'est-à-dire purement chimique, à l'*état organisé*, c'est-à-dire physiologique et vivant; une autre, au contraire, soutient que *la cellule*, le dernier terme anatomique de l'organisation, dérive nécessairement d'une autre cellule, de même qu'un animal ou un végétal quelconque procède plus ou moins directement d'un être semblable à lui-même. Tandis que la première admet qu'il peut y avoir organisation et vie sans structure, et exister des phénomènes de fermentation sans le concours actuel ou antérieur d'un organisme vivant quelconque; la seconde croit, au contraire, que la vie débute par la cellule et que toute fermentation suppose l'existence antérieure d'un être organisé.

Si l'on admet, comme démontré, le sujet de cette Note, on peut douter que l'une et l'autre théorie soient dans le vrai. La cellule serait déjà un organisme complet se suffisant à lui-même, et le microzyma serait à la cellule ce que celle-ci est aux agrégats qu'elle sert à édifier. C'est dans ce sens que je disais dans la Communication à l'Académie relative à la mère de vinaigre : « On peut considérer que les granulations moléculaires que j'ai nommées microzymas sont, *ab semine et ab ovo*, les travailleuses qui, les conditions favorables étant données, sont chargées de tisser les cellules. Cette théorie nouvelle de l'origine de la cellule n'infirme pas l'énoncé : *omnis cellula e cellula*. Une cellule peut dériver d'une autre cellule suivant un autre mode, voilà tout. »

Quoi qu'il en soit, pour en revenir aux ferments et finir,

voici une dernière conséquence qui résulterait de ce travail : puisque la mère de vinaigre transformée en bactéries devient ferment lactique, butyrique, et ferment alcoolique quand elle est transformé en cellule, n'est-ce pas digne de remarque que la levûre de bière, ferment alcoolique, devienne lactique ou butyrique, quand elle est réduite en microzymas, en vibrions et en bactéries? On voit l'importance de la remarque. Si, en effet, la levûre de bière, réduite en microzymas et en bactéries, cesse d'être ferment alcoolique pour devenir ferment lactique, butyrique, etc., on est forcé de conclure que la propriété d'être ferment de telle ou telle nature ne dépend point essentiellement de la matière propre du ferment, qui, dans ce cas, n'a pas changé, mais de son organisation, de sa structure. La nature des produits aura varié avec la nature de l'appareil, dont la fonction aura changé corrélativement à la forme, à l'espèce de la matière fermentescible et aux autres conditions de milieu.

COMPARAISON DES COEFFICIENTS CALORIFIQUES DES COURANTS HYDRO-ÉLECTRIQUES ET THERMO-ÉLECTRIQUES;

PAR M. F.-M. RAOULT,
Professeur de Chimie à la faculté des Sciences de Grenoble.

D'après la loi de Joule, la chaleur W dégagée pendant le temps t, par le passage d'un courant électrique d'intensité i dans une portion quelconque du circuit d'une pile donnée, a pour expression

$$W = Kri^2t,$$

r étant la résistance de cette portion du circuit et K un certain coefficient.

On déduit de là, pour la chaleur voltaïque V de la pile,

c'est-à-dire pour la quantité de chaleur dégagée dans le circuit total, lors du passage d'un équivalent d'électricité

$$V = KeF,$$

F étant la force électromotrice de la pile, et e un coefficient constant.

L'exactitude de ces formules a été démontrée par plusieurs physiciens, mais il faut remarquer que tous les expérimentateurs qui se sont occupés de cette vérification ont employé, dans chaque série d'observations, des piles de même nature et se sont bornés à en faire varier le nombre; de sorte qu'*il n'est point démontré que* K *soit constant et absolument indépendant de la nature de la pile.*

Je ne suis pas le premier à faire cette remarque ([1]), mais jusqu'à présent, personne n'a fait d'expériences en vue de décider la question.

La question à résoudre est donc celle-ci : la quantité de chaleur dégagée dans un fil conducteur par un courant électrique est-elle indépendante de la nature de la pile, et dans les formules ci-dessus, K est-il absolument constant?

([1]) M. Le Roux a développé les mêmes observations dans ces *Annales* (septembre 1865) et même, il a annoncé qu'il avait, pour éclaircir la question, « entrepris depuis longtemps une série de comparaisons entre les quantités de chaleur dégagées dans un même conducteur par des courants d'intensités égales mais de provenances différentes, à savoir, des courants hydroélectriques divers, thermoélectriques, d'induction, etc.... ». Mais, à ma connaissance, ce physicien n'a jamais publié les recherches qu'il a pu faire sur ce sujet.

M. Le Roux, dans ce Mémoire, me reproche durement d'avoir « mal compris... altéré et défiguré » le texte de M. Ed. Becquerel, parce que, dans une citation, j'ai écrit « *à la résistance* » au lieu de « *aux résistances* ». Si l'on veut bien ouvrir le *Traité d'Électricité* de MM. Becquerel et Ed. Becquerel, t. I, p. 323, on verra que M. Ed. Becquerel faisant la même citation de son Mémoire original a écrit lui-même « *à la résistance* » et mérité ainsi, dix ans avant moi, le reproche étrange d'avoir « mal compris et défiguré » son propre texte; on y verra de plus, que ce savant interprète ses expériences exactement comme je l'ai fait.

Dans une première série d'expériences faites sur ce sujet, j'ai dirigé successivement, dans un même fil métallique et pendant le même temps, des courants égaux produits par deux piles différentes, et j'ai mesuré chaque fois la quantité de chaleur dégagée dans le fil. J'ai pu constater de cette manière, et en me servant des instruments décrits dans mes communications antérieures, *que la quantité de chaleur est la même à un centième près,* lorsqu'on emploie pour produire le courant électrique, la pile de Daniell, la pile de Smée, la pile de Bunsen, ou, enfin, la pile thermoélectrique de MM. Mure et Clamond.

La méthode précédente ne peut guère conduire à une concordance plus grande, à cause surtout des défauts de la boussole de sinus employée; l'aiguille, en effet, pendant la première minute de l'expérience, fait un grand nombre d'oscillations qui empêchent d'apprécier exactement et de régler l'intensité du courant électrique; et, plus tard, lorsque l'aiguille est au repos, elle n'a point assez de mobilité pour accuser les légères variations qui peuvent survenir dans cette même intensité.

Dans une seconde série d'expériences plus exactes, j'ai employé une autre méthode qui permet de remplacer la boussole de sinus par un galvanomètre différentiel incomparablement plus sensible et indiquant l'égalité des courants électriques, non plus par le mouvement, mais par l'immobilité de l'aiguille. Cette méthode peut se résumer ainsi : *faire passer simultanément et pendant le même temps deux courants électriques égaux, mais de provenance différente, dans deux fils de platine de résistance égale et constater l'égalité des quantités de chaleur dégagées dans ces fils.* Pour la mettre en pratique, il faut des instruments qui permettent d'observer et de maintenir pendant l'expérience l'égalité des courants électriques et ensuite, de constater l'égalité rigoureuse des effets calorifiques produits.

Pour constater l'égalité des deux courants électriques, j'ai un galvanomètre différentiel à fil court, très-sensible et dont l'exactitude a été vérifiée ; pour maintenir l'égalité entre les deux courants, j'ai un rhéostat à sulfate de cuivre placé dans l'un des deux circuits.

Enfin, pour constater l'égalité des quantités de chaleur dégagées, j'ai deux thermorhéomètres construits à peu près comme ceux de M. Jamin (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* du 6 juillet 1868). Ces deux instruments sont aussi identiques que possible ; ils renferment chacun 50 centimètres cubes d'eau ; ils ont la même forme, ils sont de même verre et ils renferment des fils de platine exactement de même résistance. Ils sont placés dans une même enceinte artificielle, maintenue à une température constante par un bain d'eau. Une Table, dressée d'avance, indique les effets qu'ils produisent l'un et l'autre, lorsqu'ils reçoivent des quantités de chaleur égales.

La construction de cette Table est une opération fort importante. Voici comment on y procède : on place les deux thermorhéomètres dans le circuit d'une même pile, de manière que le même courant électrique soit obligé de les traverser successivement, et l'on interrompt le circuit après *six minutes ;* on note les effets thermométriques indiqués par ces deux instruments, sans correction aucune, et comme ils correspondent à des quantités de chaleur égales, on les inscrit dans la Table. Pour continuer l'opération, on laisse refroidir les thermorhéomètres et, lorsqu'ils sont revenus à la température de l'enceinte, on y dirige, comme précédemment et toujours pendant *six minutes*, un courant électrique d'intensité différente ; les effets produits correspondent encore une fois à des quantités de chaleur égales, et on les inscrit à leur tour dans la Table. Après cinq ou six déterminations semblables, on remarque que les effets produits simultanément par les thermorhéomètres sont entre eux, presque rigoureusement

dans un rapport constant, et l'on profite de cette circonstance pour achever la Table entre les degrés dont la concordance a été établie par l'observation.

La Table étant faite, on l'a vérifiée par deux expériences conduites comme il vient d'être dit; les effets produits simultanément sur les thermorhéomètres ont été, dans chacune d'elles, d'accord avec les nombres de la Table à $\frac{1}{100}$ près.

Je suppose maintenant qu'il s'agisse de comparer les effets calorifiques produits, toutes choses égales d'ailleurs, par deux courants électriques provenant l'un de la pile de Daniell, l'autre de la pile thermoélectrique de MM. Mure et Clamond (¹). Dans le circuit de la pile thermométrique, on place le premier fil du galvanomètre différentiel et le premier thermorhéomètre; dans le circuit de l'autre pile, formée de cinq éléments Daniell, on place le second fil du galvanomètre différentiel, le second thermorhéomètre et le rhéostat à sulfate de cuivre; un interrupteur double permet d'ouvrir et de fermer en même temps les deux circuits. On règle rapidement, au moyen du rhéostat, le courant de la pile de Daniell, de manière à le rendre égal à celui de la pile thermoélectrique; puis on ouvre les circuits, et, quand les thermorhéomètres, légèrement échauffés dans ces tâtonnements préliminaires, sont revenus à la température de l'enceinte, tout est prêt pour l'expérience; voici comment on y procède.

On ferme simultanément les deux circuits. L'aiguille du galvanomètre différentiel se dévie en général un peu au début, parce que, pendant le refroidissement des thermorhéomètres, l'égalité des courants a pu s'altérer; mais, au moyen du rhéostat, on rétablit bien vite cette égalité et on la

---

(¹) Cette pile thermoélectrique, décrite dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* du 31 mai 1869, est formée de 72 éléments fergalène et équivaut à peu près, comme force et comme résistance, à 2 éléments de Bunsen petit modèle.

maintient soigneusement tout le temps de l'expérience. Au bout de *six minutes*, on rompt les circuits et, immédiatement, deux observateurs notent, au moyen de cathétomètres, les effets produits sur l'un et sur l'autre thermorhéomètre. On consulte alors la Table de concordance et l'on trouve, si l'expérience a été bien faite, que les effets produits sur les deux thermorhéomètres y figurent parmi ceux qui correspondent à des quantités de chaleur égales. Par exemple, on a trouvé dans une expérience :

	mm
Effet du 1er thermorhéomètre.......	34,36
Effet du 2e thermorhéomètre........	37,45

Or, dans la Table de concordance, on trouve :

	mm
Effet du 1er thermorhéomètre.......	34,36
Effet du 2e thermorhéomètre correspondant à une égale quantité de chaleur.	37,41

Les nombres 37,45 et 37,41 ne diffèrent que de $\frac{1}{100}$ en valeur relative, et l'accord est aussi parfait qu'on peut le désirer.

Il faut conclure de cette expérience et de plusieurs autres semblables « que deux courants produits, l'un, par une pile thermoélectrique dont le circuit est entièrement métallique, l'autre par une pile de Daniell, dont le circuit renferme nécessairement des liquides, dégagent, toutes choses égales d'ailleurs, la même quantité de chaleur ».

J'ai observé un accord tout aussi grand lorsque, dans d'autres expériences, j'ai remplacé la pile thermoélectrique par une pile de Bunsen, seule ou accompagnée d'un voltamètre à eau.

Ainsi, malgré les différences les plus grandes dans la nature des piles et dans la composition des circuits, *deux courants qui produisent des effets magnétiques égaux produisent aussi des effets calorifiques égaux; la chaleur*

***dégagée par un courant électrique est indépendante de la nature de la pile; le coefficient* K *est le même pour toutes les sources d'électricité voltaïque.* »**

Puisque, dans la formule de Joule, $V = KeF$, le coefficient Ke est constant et indépendant de la nature de la pile; il est clair que les quantités de chaleur voltaïque V (¹) sont rigoureusement proportionnelles aux forces électromotrices F; qu'elles varient nécessairement ensemble et suivant les mêmes lois; enfin que l'étude des unes se réduit à l'étude des autres. Il est clair aussi que les quantités de chaleur voltaïque V peuvent se déduire des forces électromotrices F, en multipliant ces dernières par un coefficient Ke, déterminé une fois pour toutes. C'est sur ces principes que sont fondées les méthodes qui m'ont servi, depuis 1863, à mesurer et à comparer la *chaleur voltaïque* et la *chaleur totale* mises en jeu par les piles et par les voltamètres (²). Ces principes, qui depuis lors ont été mis en question, me paraissent rigoureusement établis désormais par les expériences qui précèdent, et l'exactitude de mes recherches antérieures se trouve ainsi confirmée.

NOTE SUR LE SALANT;

PAR M. E.-P. BÉRARD.

On désigne, dans les départements riverains de la Méditerranée, sous le nom de *salant* (en patois *salan*, *salobre*) une légère croûte saline, qui se présente sur des terres

(¹) Cette quantité V, que je continue d'appeler *chaleur voltaïque* avec M. Joule, a été appelée récemment *énergie voltaïque* par M. P.-A. Favre.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, avril 1865, et *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* des 9 novembre 1868, 15 mars 1869, 11 octobre 1869.

improductives, recouvertes d'une végétation rare et de nature maritime, sur lesquelles la culture est impuissante ou donne des résultats misérables.

Dans les périodes de sécheresse, ces terres se recouvrent d'efflorescences qui semblent ne pas présenter partout la même nature. A Narbonne, en effet, on distingue, d'après ces efflorescences, deux sortes de salants : le *salant noir* et le *salant blanc*.

Je me suis particulièrement occupé du salant qui se trouve en abondance dans la plaine d'Agde (Hérault), située à une faible distance de la mer.

Cette plaine, une des plus riches du département, est formée par les alluvions de l'Hérault, qui déborde périodiquement et enrichit le sol de nombreux détritus. Ces alluvions forment une couche homogène, que je n'ai suivie que jusqu'à 2 ou 3 mètres d'épaisseur.

La terre ne contient pas un caillou et est dans un état de division extrême. Il suffit de l'écraser légèrement pour qu'elle passe tout entière au travers d'un tamis à mailles de $\frac{1}{2}$ millimètre; mais elle est pâteuse après la pluie, et, si la sécheresse survient ensuite, la charrue la sépare en mottes énormes. J'insiste sur ce point, le passage facile de cette terre, de l'état d'extrême division à l'état d'extrême compacité, pouvant jouer un rôle dans les phénomènes capillaires qui produisent le *salant*.

Voici quelles sont, jusqu'à présent, les connaissances empiriques des agriculteurs sur le salant de la plaine d'Agde :

1° Le salant s'accumule dans les terres pendant les années de longue sécheresse.

2° Le piétinement des hommes ou des bestiaux le fait apparaître, même en des points où on n'en soupçonnait pas l'existence.

3° Certaines pièces de terre n'en sont jamais atteintes, et pourtant le sol de la plaine est d'une parfaite uniformité;

dans d'autres champs, très-fertiles, il se montre par plaques en général de forme arrondie.

4° Ces plaques de salant disparaissent sous l'influence d'une bonne culture, et surtout de la mobilisation du sol au moyen de balles d'avoine ou autres débris végétaux.

5° Une inondation de l'Hérault fait disparaître les plaques de salant. On en atténue les effets en entourant les champs d'un talus, de manière à les transformer en une sorte de bassin où l'eau séjourne, et, en filtrant au travers du sol, *enfonce* le sel.

6° Certains champs, entourés d'autres très-fertiles, soit qu'ils aient été négligés, soit par toute autre cause, sont complétement envahis par le salant, et leur culture devient impossible.

Voici maintenant les expériences auxquelles je me suis livré :

Dans un champ situé dans la propriété de *la Pagèse*, près Agde, nommé *le Grand-Salant*, entouré d'autres pièces de terre d'une grande fertilité, et abandonné depuis longtemps à la suite d'essais infructueux, j'ai pris, après une période exceptionnelle de sécheresse, trois échantillons [1] de terre :

Le premier, à fleur du sol ;

Le deuxième, à 30 centimètres de profondeur ;

Le troisième, à 60 centimètres de profondeur.

Ayant soumis au lessivage à l'eau bouillante 100 grammes de terre de chaque échantillon, les liquides ont été évaporés à sec, puis redissous. L'évaporation m'a fourni, en *sulfate de chaux* :

---

(1) L'échantillon était pris de la manière suivante : une couche de terre de 5 centimètres d'épaisseur sur 1 mètre carré de surface était enlevée et jetée sur un drap. Après l'avoir agitée et mélangée longuement, on en prenait environ le volume de 1 litre qui était séché, broyé et tamisé. Cette terre contenait très-peu de débris végétaux, pas de pierres, de telle sorte, qu'il ne restait sur le tamis qu'un résidu insignifiant.

	Sulfate de chaux.
	gr
Terre de la surface.................	0,176
Terre à 30 centimètres de profondeur...	0,051
Terre à 60 » » ...	0,056

Matières solubles contenues dans les trois échantillons de terre, et analyse de ces matières (1).

	Matières solubles pour 100.			
Terre de la surface, goût salé très-prononcé.............	7,440	contenant	Chlorure de sodium....	6,163
			Sulfate de magnésie....	0,228
			Chlorure de calcium....	0,304
Terre prise à 30 centimètres de profondeur............	1,110	contenant	Chlorure de sodium....	0,761
			Acide sulfurique........	0,086
			Magnésie et chaux......	Très-petite quantité.
Terre prise à 60 centimètres de profondeur............	1,326	contenant	Chlorure de sodium....	0,840
			Acide sulfurique.......	0,080
			Magnésie et chaux......	Très-petite quantité.

En considérant ces résultats, on est tout d'abord frappé de la quantité de sel qui peut ainsi être accumulée dans les couches superficielles. On remarque ensuite la rapidité avec laquelle la quantité de matière saline diminue à mesure qu'on s'avance dans les profondeurs du sol.

Il en résulte aussi que le sel est la véritable cause de la stérilisation, que c'est ce corps qui a la propriété de se condenser ainsi à la surface. En effet, on trouve dans les régions superficielles du sol trente fois plus de chlorure de sodium que de sulfate de magnésie, tandis que, dans les régions profondes, la quantité du premier sel n'est que neuf fois plus grande que celle du second.

Les cultures de plantes à racines peu pénétrantes souffrent donc davantage dans les terrains salés que celles des plantes à racines profondes. Le blé réussit moins que la luzerne et

(1) Ces résultats sont les moyennes de trois analyses.

que la vigne. Cette dernière pourtant, lorsque ses racines ont atteint une grande profondeur, s'étiole, ce qui semblerait prouver l'existence d'une certaine accumulation de sel à des profondeurs plus considérables que celles auxquelles j'ai opéré.

N'ayant pu faire de fouilles suffisantes, j'ai analysé l'eau d'un puits, de 8 mètres environ de profondeur, creusé à peu de distance des terrains sujets au salant, et à une époque où ses eaux étaient basses par suite de la sécheresse.

J'ai trouvé par litre :

Chlorure de sodium.............	gr 0,085
Acide sulfurique................	0,030
Chaux...........................	0,025
Magnésie........................	traces.

L'eau de ce puits contient donc 85 grammes de sel par mètre cube, la moitié de ce que contient l'eau salée de Néris. Mais nous nous garderions de rien conclure de ce seul fait : des explorations plus étendues peuvent seules amener à une conclusion sérieuse sur la cause du phénomène.

A côté de la pièce de terre nommée *Grand-Salant*, et qui est stérilisée par une quantité si considérable de chlorure de sodium, nous avons pris de la terre d'un champ très-fertile, qui n'en est séparé que par un fossé de 2 mètres de large.

Voici les résultats :

Champ voisin du Grand-Salant.

Matières solubles pour 100.		Chlorure de sodium.	Acide sulfurique.
0gr,181	contenant	0gr,033	0gr,038

Une des meilleures terres de la riche plaine d'Agde (la

Condamine), située à 500 mètres environ du Grand-Salant, donne :

Champ de première qualité, situé à 500 mètres du Grand-Salant.

Matières solubles pour 100.		Chlorure de sodium.
0gr,208	contenant	0gr,033

Enfin il était important de comparer la nature d'une de ces plaques salées, qui se manifestent, on ne sait trop pourquoi au milieu des meilleures pièces de terre, à celle du sol environnant.

Il est évident que, dans ce cas, l'accumulation du sel dans la plaque récemment développée doit être moindre que dans ceux où la salure n'a pas été combattue depuis plusieurs années.

Voici les résultats :

Terre d'une plaque salée, 4 mètres environ de diamètre, récolte nulle.

Matières solubles pour 100.		Chlorure de sodium.	Acide sulfurique.
1gr,921	contenant	0gr,845	0gr,200

Terre adjacente à la plaque salée, portant un blé magnifique.

Matières solubles pour 100.		Chlorure de sodium.
0gr,126	contenant	0gr,020

J'aurais voulu déterminer la nature des efflorescences qui se produisent dans certains cas dans les terres salées, mais elles sont très-difficiles à recueillir. Elles sont très-légères et en très-petite quantité à la surface du sol, en outre très-adhérentes. Quand on veut les enlever en grattant, on entraîne une grande quantité de terrain très-

meuble sur lequel elles reposent. Elles ne s'attachent pas non plus à du papier mouillé qu'on leur superpose.

Le mélange de terre et d'efflorescence que l'on obtient en grattant ne peut se prêter à un dosage sérieux. J'ai pu constater cependant que, dans ces efflorescences, le chlorure de sodium domine et que la quantité qu'on en trouve est dix ou quinze fois plus grande que celle de sulfate de chaux qui y est contenue.

Ce ne sont pas les terrains les plus salés qui donnent lieu à ces apparences blanchâtres. J'ai constaté leur présenee sur des terres qui fournissaient 2,24 pour 100 de matières solubles dans l'eau, en majeure partie formées de chlorure de sodium. C'est une salure moyenne. Dans certaines terres très-salées, on ne voit point d'efflorescences.

J'ai cherché enfin si l'étude analytique des terres lessivées, et privées par conséquent de matières solubles dans l'eau, pouvait fournir quelques indications sur la nature du phénomène. Je présente en tableau les résultats obtenus.

	TERRE			
	très-salée prise au niveau du sol.	très-salée prise à 30 centimètres de profondeur.	très-salée prise à 60 centimètres de profondeur.	prise dans le champ de la plaine d'Adge, le meilleur et le plus voisin des terres salées.
Alumine	7,220	8,540	7,940	7,460
Oxyde de fer	10,290	9,590	11,000	8,750
Carbonate de chaux	16,890	16,920	16,530	15,080
Id. de magnésie	4,680	3,160	1,430	5,400
Substances insolubles dans les acides	59,260	59,530	60,710	57,750
Matières organiq. et pertes.	1,660	2,260	2,390	3,660
	100,000	100,000	100,000	100,000

Le seul enseignement que l'on puisse retirer de ce tableau, c'est que, dans les terres salées, le carbonate de magnésie diminue à mesure que les couches de terrain deviennent plus profondes. En rapprochant ce fait de celui de la prédominance du rôle du chlorure de sodium dans le phénomène du salant, on pourrait en tirer cette conclusion qu'il se fait une double décomposition entre le chlorure de sodium et le carbonate magnésien, qui produit du carbonate de soude et du chlorure de magnésium.

Cette réaction ne se produit activement que dans les parties humides et par conséquent profondes. Les deux sels nouveaux, étant très-solubles, sont entraînés par les eaux dans les profondeurs du sol, sauf une petite quantité de chlorure de magnésium, qui remonterait à la surface par le jeu des forces capillaires.

Cherchant ensuite à pénétrer la cause première du phénomène, je me suis demandé si l'étude des circonstances qui accompagnent la dessiccation de la terre d'Agde ne pourrait m'apporter quelques indications utiles.

J'ai, dans ce but, introduit dans un cube de bois, à parois mobiles, une certaine quantité de terre préalablement gâchée avec de l'eau. La dessiccation complète s'est produite au bout de deux mois. La terre formait une masse solide qu'il a fallu briser au marteau. On n'y trouvait pas la moindre trace de cette division spontanée en prismes longitudinaux qu'on observe dans les masses d'amidon desséchées. Point de fissures qui pussent permettre de soupçonner les mouvements de l'air. Au contraire, une texture compacte uniforme, interrompue par quelques cavités bulleuses, très-clair semées.

Les expériences suivantes ont amené un meilleur résultat.

Dans deux vases cylindriques d'égale dimension, dont l'un portait un fond percé de trous, et dont l'autre était

garni à la partie inférieure d'une couche d'argile bien battue, j'ai introduit un mélange formé de :

100 grammes de terre,

5 grammes de sel,

20 grammes de sulfate de magnésie.

J'ai recouvert ensuite ce mélange d'une couche de 40 centimètres de hauteur de terre bien exempte de sel; j'ai enfin arrosé les deux vases d'une quantité égale d'eau, et je les ai exposés aux chaleurs de l'été.

Vingt jours après, je pouvais constater déjà, par une expérience qualitative, que le sel était monté du fond vers la superficie.

Mais, trois mois après, à la fin de septembre (époque à laquelle le salant, dans les conditions de la nature, se montre avec le plus d'intensité), j'ai pu constater les faits suivants.

Dans le vase à fond imperméable, la terre était encore humide et légèrement boueuse.

Mais, dans le vase à fond *perméable,* la surface du sol était sèche et recouverte d'*efflorescences salines tout à fait identiques* à celles qui se produisent dans la nature.

Ayant analysé le produit du lessivage à l'eau de la terre superficielle de ces deux vases, voici les résultats que j'ai obtenus :

Vase à fond perméable.

Chlore..........	4,640 gr	pour 100 de terre.
Magnésie........	0,800	»
Acide sulfurique..	0,680	»

Vase à fond imperméable.

Chlore..........	3,620 gr	pour 100 de terre.
Magnésie........	0,500	»
Acide sulfurique..	0,440	»

La quantité de magnésie ne se trouvant pas équivalente à la quantité d'acide sulfurique trouvée, on est conduit à admettre qu'une portion de cette substance existait dans le mélange salin à l'état de chlorure de magnésium, et l'on peut alors interpréter les résultats analytiques obtenus de la manière suivante :

Vase à fond perméable.

Chlorure de sodium......	5,692 gr	pour 100 de terre.
Chlorure de magnésium...	1,081	»
Sulfate de magnésie......	1,020	»

Vase à fond imperméable.

Chlorure de sodium......	5,186 gr	pour 100 de terre.
Chlorure de magnésium...	0,658	»
Sulfate de magnésie......	0,660	»

Cette interprétation suppose une double décomposition effectuée entre le sulfate de magnésie et le chlorure de sodium.

Il résulte de ces expériences que les sels magnésiens peuvent tout aussi bien s'élever des profondeurs du sol vers la superficie que le sel commun. Si la magnésie se trouve en si petite dose dans le salant naturel d'Agde, on doit admettre que cette substance ne se trouve qu'en très-petite quantité dans les couches inférieures.

Les sols, qu'une disposition particulière des couches profondes rend habituellement secs, sont plus particulièrement aptes à produire le salant efflorescent. Mais le sel peut exister en presque aussi grande quantité dans les terres humides. Seulement sa présence n'est pas révélée par des efflorescences.

CONCLUSIONS.

1° Le sel marin est la cause du phénomène connu sous le nom de *salant*.

2° C'est surtout à la surface que se fait cette accumulation considérable de sel.

3° La cause probable du phénomène est due à la présence, dans les profondeurs du sol, de couches fortement salées.

4° Si les causes du salant ne sont pas encore éclaircies par l'expérience directe, le remède est maintenant facile à trouver.

Les sels qui produisent le salant étant solubles dans l'eau, il suffit de *drainer* les terrains salés pour les appauvrir en sel et les rendre productifs. Le drainage doit en outre modifier les conditions de la capillarité dans le sol et diminuer l'ascension du sel.

5° Le procédé déjà employé par les agriculteurs, et consistant à laisser séjourner les eaux dans les champs, n'est qu'un palliatif; le sel reste dans les profondeurs du sol et peut remonter avec la sécheresse.

L'AZOTIMÈTRE POUR LE TITRAGE DES ENGRAIS (1);

PAR M. AUGUSTE HOUZEAU.

L'importance qu'ont prise dans ces dernières années la fabrication, la vente et même la falsification des engrais, appelait une réforme dans les procédés d'analyse suivis pour

(1) M. Chevreul en présentant aujourd'hui 6 novembre 1871 à l'Académie l'azotimètre de M. Auguste Houzeau déclare que l'Auteur le lui avait remis avant le mois de décembre de l'année 1870. Les événements politiques expliquent comment il n'a pas été présenté dès cette époque.

E. CHEVREUL.

le dosage de l'azote, lesquels procédés, on le sait, ne pouvaient guère être appliqués que par des chimistes de profession [1].

L'appareil que je présente sous le nom d'*azotimètre*, répond à tous les besoins. Il est simple, d'un maniement aussi facile que rapide et d'une précision qui égale celle obtenue par le procédé ordinairement employé dans les laboratoires de chimie agricole. (Méthode de MM. Will et Warentrapp perfectionnée par M. Peligot : chaux sodée et acide titré.)

L'azotimètre n'est à proprement parler qu'une réduction de cette méthode, qui, elle-même, est conforme aux principes généraux exposés depuis longtemps par M. Chevreul sur l'analyse chimique.

Le perfectionnement le plus radical que j'ai apporté dans le procédé par la chaux sodée consiste dans la subtitution d'une seule liqueur titrée, aux deux liqueurs (solution acide et solution alcaline) qui jusqu'à présent avaient été successivement employées.

Avec l'azotimètre, l'absorption de l'ammoniaque se fait au fur et à mesure de la production, par l'eau seule dont le pouvoir de dissolution pour ce gaz est considérable (un volume d'eau dissout 670 volumes d'ammoniaque). Mais pour plus de sécurité, il est prudent de saturer la solution ammoniacale, à mesure qu'elle se produit, par l'addition de quelques gouttes du nouvel acide titré. De sorte qu'en réalité la saturation du gaz alcalin s'opère en même temps que celui-ci se forme.

Le nouvel acide titré, dit *liqueur azotimétrique*, se prépare en ajoutant à 35 grammes d'acide sulfurique monohydraté (SO^3HO) la quantité d'eau nécessaire pour faire un litre, à la température de 15 degrés. De cette manière,

---

[1] Depuis longtemps, M. Melsens et M. Bobierre ont proposé chacun un appareil pour doser approximativement l'ammoniaque ou l'azote contenu dans les engrais.

chaque dixième de centimètre cube d'acide titré sature $0^{gr},001214$ d'ammoniaque (AzH^3) et correspond exactement à $0^{gr},001$ d'azote, c'est-à-dire que la lecture sur la burette du volume de l'acide employé donne de suite, et sans aucun calcul, le poids de l'azote qui lui est équivalent.

La burette à l'acide a été également l'objet de quelques modifications fort simples.

Aux burettes de Gay-Lussac, de Mohr, j'ai préféré la burette dite *anglaise* semblable à celle dont on fait usage dans les essais hydratimétriques. Seulement sa capacité a été réduite à 5 centimètres cubes, et chaque centimètre cube a été divisé en dixièmes ; de plus le bec de cette burette a un *orifice capillaire* qui lui permet de ne donner qu'une seule goutte à la fois, quelle que soit d'ailleurs l'inhabileté de l'opérateur qui l'emploie ; chacune de ces gouttes correspond en outre à $\frac{1}{30}$ de centimètre cube, soit à $0^{gr},00033$ d'azote.

La teinture de tournesol, dont l'altération est parfois si rapide, a été également remplacée avec avantage par des *tablettes en papier de tournesol concentré*, d'une conservation durable et d'un emploi non moins commode. Une tablette mise dans l'eau suffit pour la colorer instantanément.

Les flacons toujours plus ou moins encombrants de chaux sodée, d'oxalate de chaux et de verre pilé ont aussi été remplacés par des *cartouches* composées de ces substances et dont l'étui de verre peu fusible est formé par le tube à combustion lui-même. Chacune de ces cartouches sert à un dosage. L'azotimètre en contient douze qui sont placées dans un tiroir.

La cartouche est composée d'un tube en verre vert fermé à la lampe par un bout, mesurant $0^{m},25$ de longueur, $0^{m},009$ de largeur (diamètre intérieur) ; les parois ont $0^{m},0015$ d'épaisseur. Elle contient 1 gramme d'oxalate de chaux desséché à 100 degrés, 7 à 8 grammes de chaux sodée en poudre grossière, et 2 grammes de verre concassé et cal-

ciné. Chaque cartouche est *hermétiquement fermée* par un bouchon de liége *recouvert de cire;* on ne la débouche qu'au moment de s'en servir.

Les pinces, fil de fer, clinquant, tube Will, bouchons de liége en usage dans le procédé ordinaire sont supprimés. Le tube à boule est remplacé par un col droit d'environ 110 centimètres cubes de capacité contenant 100 centimètres cubes d'eau et dans lequel plonge un tube courbé à angle droit, mis en communication par un caoutchouc avec le tube à combustion. Ce tube à dégagement est à parois très-épaisses d'un diamètre intérieur fort étroit, comme les tubes à baromètre et d'un diamètre extérieur sensiblement égal à celui de la cartouche de verre; il est en outre effilé à ses deux extrémités de manière à permettre dans le liquide absorbant la division des bulles du gaz ammoniacal, et à favoriser son entrée dans la cartouche sans briser cette dernière. Le tube à dégagement et le tube à combustion sont reliés entre eux comme on vient de le dire, par un caoutchouc long d'environ 5 centimètres.

Le chauffage du tube à combustion s'effectue à l'aide d'une lampe à alcool plate, en métal, munie de six becs convenablement espacés ou à l'aide d'une lampe à gaz semblable à celle dont on se sert dans les laboratoires pour l'analyse élémentaire des substances organiques.

Ces divers objets, ainsi que la grille spéciale et la main-capsule qui les complètent, sont en outre réunis dans une petite boîte mesurant $0^m,40$ de longuenr, $0^m,12$ de profondeur et $0^m,20$ de hauteur, s'ouvrant en dessus et latéralement à la manière de certaines boîtes à gants.

L'emploi de l'azotimètre ne devra pas se limiter seulement au titrage des engrais; il deviendra fréquent, je n'en doute pas, dans tous les laboratoires. On ne doit pas l'oublier, cet instrument fournit des résultats exacts et peut être employé dans tous les cas où la détermination de l'azote est possible par la chaux sodée, c'est-à-dire toutes les fois qu'il

n'entre pas de nitrates dans la composition de la matière soumise à l'analyse.

On trouvera d'ailleurs dans les résultats suivants les avantages et les garanties qu'offre l'azotimètre au point de vue de la précision et de la rapidité du dosage de l'azote.

	AZOTE DÉTERMINÉ			
	par l'azotimètre.		par le procédé ordinaire de MM. Will, Warentrapp et Peligot.	
	Azote pour 100	Durée du dosage.	Azote pour 100	Durée du dosage.
		m		h m
Engrais sans sels ammoniacaux.......	3,12	25	3,19	1.30
Engrais composé avec du sulfate d'ammoniaque contenant 2,58 pour 100 d'azote déterminé par la méthode de M. Schlœsing....................	2,53	18	2,51	1.15
Même engrais (2ᵉ dosage)............	2,53	"	"	"
Fumier de ferme désséché à 100 degrés.	1,71	45	1,70	1.30
Albumine commerciale desséchée.....	11,28	30	11,35	1.45
Guano du Pérou....................	14,16	20	14,16	1.15
Poussières de débourrages de laine....	3,12	40	3,13	1.45
Guano du commerce.................	4,37	25	4,37	1.30
Farine bise........................	1,84	50	1,84	1.45
Id. (2ᵉ dosage)...............	1,83	"	2	"
Tourteau de ricin..................	3,39	40	3,37	1.30

Transformation de la teneur en azote en valeur commerciale de l'engrais.

Le prix courant du kilogramme d'azote-engrais étant évalué 1^{fr},80 [1], il suffit de multiplier par ce nombre le

[1] J'indique cette valeur de 1^{fr},80 pour me conformer aux usages actuels

poids de l'azote trouvé dans 100 parties en poids de l'engrais pour connaître la valeur commerciale de cet engrais, estimé sous le rapport de sa richesse en matière azotée. Ainsi une matière fertilisante dosant 5,14 pour 100 d'azote pourrait être payée 9^{fr},25 les 100 kilogrammes, en ne tenant pas compte de la valeur que lui apportent en outre les phosphates, cette dernière valeur pouvant être à son tour aisément calculée en se basant sur le prix du phosphate de chaux qui est de 30 centimes le kilogramme.

Au reste, on a indiqué dans le tableau suivant, cette valeur commerciale toute calculée.

Valeur commerciale de l'engrais correspondant à sa richesse en azote.

Richesse en azote sur 100 kilog. d'engrais.	Valeur commerciale des 100 kilog. d'engrais.
kg	fr
0,1	0,18
0,2	0,36
0,3	0,54
0,4	0,72
0,5	0,90
0,6	1,08
0,7	1,26
0,8	1,44
0,9	1,62
1,0	1,80
2,0	3,60
3,0	5,40
4,0	7,20

du commerce. A mon avis, elle n'a rien d'absolu, car elle devrait varier suivant l'état plus ou moins assimilable qu'affecte l'azote de l'engrais. C'est ainsi que l'azote de la corne ou de la laine, qui agit lentement sur le sol, ne saurait être payé le même prix que l'azote des sels ammoniacaux, dont le pouvoir fertilisant est plus rapide.

5,0	9,00
6,0	10,80
7,0	12,60
8,0	14,40
9,0	16,20
10,0	18,00
11,0	19,80
12,0	21,60
13,0	23,40
14,0	25,20
15,0	27,00
16,0	28,80
17,0	30,60
18,0	32,40
19,0	34,20
20,0	36,00

Rien n'est plus aisé que de se servir de ce tableau. Un engrais dosant par exemple 8,7 pour 100 d'azote, aura une valeur estimée 15fr,66, parce que, à la colonne de la richesse en azote on trouvera :

Qu'à la teneur..	8,0 p. 100	correspond la valeur.	14fr,40
Qu'à la teneur..	0,7 p. 100	correspond la valeur.	1,26
Soit pour la teneur totale.	8,7	La valeur totale correspondante....	15,66

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XXIII (4e SÉRIE).

REVUE DES TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;
PAR M. BERTIN.

PLANCHES.

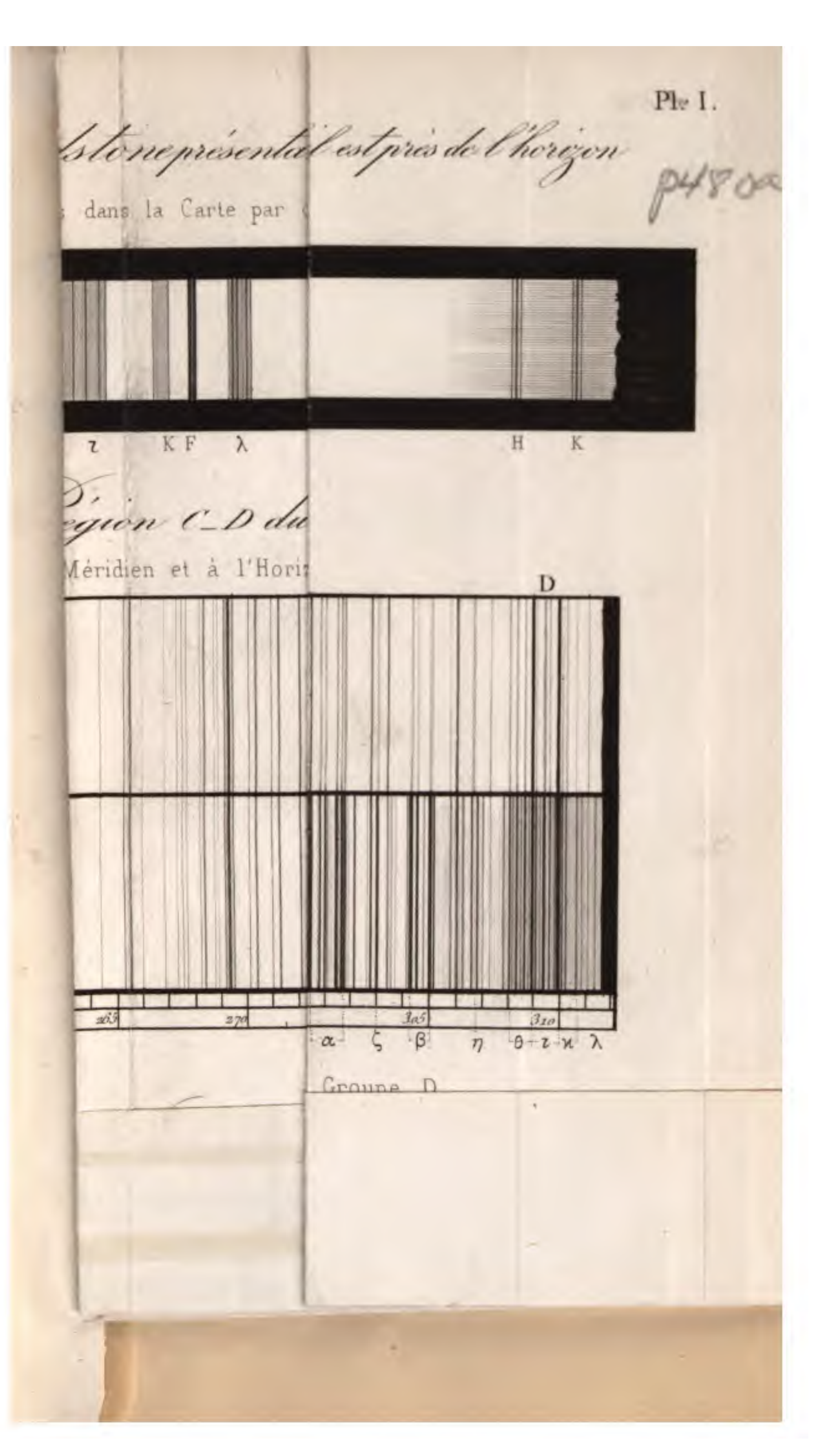
FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VINGT-TROISIÈME (4e SÉRIE).

ERRATA DU TOME XXIII.

Page 54, *au lieu de* $Q'' = \frac{p''T}{n''}$, *lisez* $Q'' = \frac{n''}{p''T}$.

Page 55, *au lieu de* $Q' = \frac{pp'}{n'}$, *lisez* $Q' = \frac{n'}{p'T}$.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.



Pl. I.
lstone présenta l est près de l'horizon
dans la Carte par
ι KF λ H K
égion C_D du
Méridien et à l'Hori
D
265 270 305 310
α ζ β η θ ι κ λ
Groupe D

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

AUG 9 - 1939

